

THESE

présentée à l'Université de NANCY I  
pour obtenir le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Françoise PEQUIGNOT  
Licenciée ès-Sciences Physiques  
Assistante à l'Université de NANCY I

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SILICES POREUSES

ADSORPTION D'AMMONIAC

SOUTENUE LE 3 JUILLET 1974, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

|      |    |         |            |
|------|----|---------|------------|
| M.   | X. | DUVAL   | Président  |
| M.   | J. | BASTICK | Examineurs |
| Mme. | M. | BASTICK |            |







Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41547402\\_0030](https://archive.org/details/IA41547402_0030)





THESE

présentée à l'Université de NANCY I  
pour obtenir le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Françoise PEQUIGNOT  
Licenciée ès-Sciences Physiques  
Assistante à l'Université de NANCY I

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SILICES POREUSES

ADSORPTION D'AMMONIAC

SOUTENUE LE 3 JUILLET 1974, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

|      |    |         |            |
|------|----|---------|------------|
| M.   | X. | DUVAL   | Président  |
| M.   | J. | BASTICK | Examineurs |
| Mme. | M. | BASTICK |            |



A Monsieur le Professeur Jack BASTICK  
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries chimiques.

A Madame Marthe BASTICK  
Professeur à l'Université de NANCY I.

Hommage respectueux.





A mes parents  
en gage de ma profonde affection.



— — — — —

Que Madame BASTICK, Professeur à l'Université de NANCY I, soit également assurée de notre profonde gratitude pour l'aide efficace et les judicieux conseils qu'elle nous a prodigués tant au cours de nos recherches que pendant la rédaction de ce mémoire.

Notre reconnaissance s'adresse aussi à nos camarades de laboratoire qui, par leur esprit d'amicale coopération, ont facilité notre tâche et rendu notre travail plus fructueux.

Nous n'oublions pas ce que nous devons au personnel technique de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques. Nous remercions particulièrement Madame HEINTZ et Monsieur LELAURAIN, qui nous ont assisté dans la réalisation de ce mémoire.





## I N T R O D U C T I O N

Les silices poreuses, aérogels et xérogels, se distinguent par leur mode de préparation mais se composent toutes de silice plus ou moins hydratée.

Leur étude présente un grand intérêt théorique et pratique lié à leur surface qui se caractérise par :

- une aire spécifique et une porosité développées, justifiant leur emploi comme support de catalyseurs et comme adsorbant,
- la présence de groupements hydroxyliques superficiels dont l'acidité résulte du caractère ionique de la liaison Si-O-H.

Alors que l'adsorption de gaz inertes, comme l'azote et les gaz rares, fournit uniquement des renseignements sur l'étendue de la surface, l'adsorption de réactifs polaires permet l'étude des groupements hydroxyliques.

Grâce à sa facilité d'obtention à l'état gazeux, à la faible taille de sa molécule, et à son caractère basique prononcé, l'ammoniac semble un réactif particulièrement bien adapté à l'étude de l'acidité superficielle.

L'hypothèse de la formation d'ions ammonium, résultant de la neutralisation d'hydroxyles acides avait été avancée pour rendre compte de diverses observations faites au cours des premières études. Elle permettait d'expliquer :

- l'apparition d'une conductivité de surface (1), (2),
- la non réversibilité des isothermes d'adsorption pour des pressions relatives faibles (3),
- la valeur importante des chaleurs d'adsorption pour de faibles taux de recouvrement (4).





Certains travaux (5) concernant la possibilité d'échange du proton hydroxylique par des cations alcalins ou alcalino-terreux ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) en phase aqueuse confirmaient également le caractère ionique de la liaison Si-O-H.

Par ailleurs, l'étude des silice-alumines utilisées dans le craquage des hydrocarbures faisait évoluer le concept d'acidité des oxydes isolants. THOMAS (6), MILLS, OBLAD et MILLIKEN (7) ainsi que TAMELE (8) mirent en évidence deux types d'acidité :

- une acidité de BRONSTED, liée à la présence d'ions  $\text{H}^+$  qui neutralisent l'excédent de charges négatives créés lors de la substitution d'un atome d'aluminium trivalent à un atome de silicium tétravalent,

- une acidité de LEWIS, due à des atomes d'aluminium superficiels qui se comportent comme des accepteurs d'électrons vis à vis des molécules adsorbées.

Les deux types de sites ne sont pas indépendants, la déshydratation d'un site de BRONSTED donnant naissance à un site de LEWIS (9).

D'après des études comparées (10, 11, 12) de l'acidité des silice-alumines et des silices, seules les silice-alumines présenteraient un caractère nettement acide et les silices ne chimisorberaient pratiquement pas l'ammoniac et les amines. La faible adsorption irréversible observée dans certains cas a alors été attribuée par CANT et LITTLE (13) à des traces d'aluminium présentes à l'état d'impuretés.

En même temps, le développement de la connaissance des groupes superficiels des silices poreuses permettait de mettre en évidence une évolution de la nature et du pourcentage des différents types de sites au cours de la déshydratation.

On admet qu'après un chauffage à 120-140 °C la surface du gel est couverte d'eau moléculaire fixée par liaisons hydrogène sur les groupes hydroxyles libres et liés qui tapissent la surface. Lorsque la température croît, l'eau moléculaire s'élimine et les hydroxyles liés se condensent par paires pour donner des "doubles ponts oxygène". Les hydroxyles libres se condensent ensuite en donnant principalement naissance à des ponts siloxanes inertes.



Le rôle des "doubles ponts" comme sites de chimisorption a été mis en évidence au cours de l'adsorption de réactifs polaires, tels l'eau, le méthanol (14) l'acide chlorhydrique (15).

Devant les divergences des conclusions auxquelles étaient parvenus les différents chercheurs, il nous a semblé intéressant de reconsidérer les modes de fixation de l'ammoniac, en tenant compte des résultats acquis au cours de l'étude des groupements superficiels des silices poreuses.

Nous avons distingué l'adsorption irréversible de l'adsorption réversible, en étudiant plus particulièrement l'influence de l'état de surface et de la teneur en aluminium.

Au cours de nos essais, nous avons constaté que la fixation d'ammoniac sur des échantillons microporeux entraînait parfois un dégagement d'eau, dont nous avons cherché l'origine et le mécanisme.

Les résultats fournis par des méthodes classiques d'adsorption volumétrique et thermogravimétrique ont été complétés par des mesures calorimétriques.

Après avoir présenté les caractéristiques des échantillons, dont les deux principaux ont fait l'objet de divers travaux au laboratoire, nous exposerons les résultats de l'étude conduite sur la fixation de l'ammoniac et le dégagement d'eau qui accompagne l'adsorption dans certaines conditions.

Le plan de notre exposé sera le suivant :

|             |   |                          |
|-------------|---|--------------------------|
| 1ère partie | : | ECHANTILLONS             |
| 2ème partie | : | ADSORPTION DE L'AMMONIAC |
| 3ème partie | : | DEGAGEMENT D'EAU         |
|             |   | CONCLUSIONS              |





PREMIERE PARTIE

ECHANTILLONS



## C H A P I T R E    I

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

### CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Notre étude a porté essentiellement sur deux xérogels industriels fournis par la Compagnie de Saint Gobain, et qui font l'objet d'autres travaux au laboratoire. Il s'agit de la silice D ultramicroporeuse et de la silice M' macroporeuse.

Certains essais ont également été effectués sur deux xérogels préparés par nos soins, la silice SE exempte d'aluminium et la silice alumine SA qui contient 0,87 % d'alumine.

Ces échantillons se présentent en grains, d'aspect translucide, dont on a retenu après broyage la fraction de granulométrie comprise entre les tamis AFNOR 30-32 ( $0,80 < \varnothing < 1,25$  mm).

Les caractéristiques des trois silices poreuses D, M' et SE ont été rassemblées et comparées dans la première partie.

#### A - ANALYSE CHIMIQUE

##### a) Les silices poreuses D et M'.

Elles sont obtenues par hydrolyse acide de silicate de soude et retiennent des impuretés minérales à l'état de traces. Une analyse chimique des éléments minéraux a été effectuée au laboratoire. Le fer est dosé par colorimétrie à l'aide d'orthophénantroline, les alcalins et alcalino terreux par spectrophotométrie de flamme, les ions sulfate par gravimétrie. Les résultats de ces divers dosages sont consignés dans le tableau I.





T A B L E A U    I

Analyse chimique des silices poreuses industrielles

| Echantillons | % de gel anhydre               |                   |                  |       |                 |                                |
|--------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-------|-----------------|--------------------------------|
|              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Ca O  | SO <sub>4</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| D            | 0,03                           | 0,54              | 0,01             | 0,015 | 0,50            | 0,35                           |
| M'           | 0,03                           | 0,68              | < 0,01           | 0,08  | 0,30            | 0,20                           |

D et M' renferment des ions Al<sup>3+</sup> que certains considèrent comme la cause de l'acidité des silices et qui peuvent perturber l'étude de la chimisorption de l'ammoniac. Il eut été possible de les purifier par lavages à l'acide chlorhydrique dilué suivis de lavages répétés à l'eau bi-distillée. Des travaux antérieurs ont montré qu'un tel traitement élimine les atomes d'aluminium superficiels présents dans des catalyseurs silico-alumineux (16). Cependant, la purification en une seule fois d'une masse importante de gel pose des problèmes. Il est difficile d'obtenir des lots successifs ayant même texture et mêmes propriétés superficielles. Aussi avons nous purifié seulement quelques grammes de silice D, utilisés comme référence. Par ailleurs, la teneur en aluminium des silices D et M' a été dosée selon deux méthodes complexométriques, après élimination de la silice par l'acide fluorhydrique.

Dosage par l'ériochromcyanine (17)

A pH voisin de 5,4 l'ériochromcyanine forme avec l'aluminium un complexe rouge violet  $Al \equiv (ER)_3$ . Le dosage spectrophotométrique est effectué au maximum de sensibilité (5350 Å) après étalonnage du spectrophotomètre par des solutions d'alun. Les cations métalliques susceptibles d'interférer (Fe<sup>3+</sup> et Ni<sup>2+</sup>) sont masqués par l'adjonction d'acide thioglycolique.



Dosage en retour par l'acide éthylène diamine tétracétique (18)

A pH voisin de 2, l'aluminium est complexé par un excès d'EDTA, environ deux fois la quantité théorique nécessaire. On procède à un dosage en retour, à l'aide d'une solution titrée cuivre-zinc, en présence d'un indicateur coloré, le 1-(2 pyridyl-azo) 2 naphtol. Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont cotitrés.

Les deux dosages fournissent des résultats concordants à moins de 1 %.

b) Les échantillons témoins SE et SA

SE a été préparé par hydrolyse de silicate d'éthyle, selon un procédé mis au point au laboratoire (19). L'analyse a montré que sa teneur en alumine est inférieure à 0,01 %.

SA est obtenu par co-gélification, en hydrolysant du silicate d'éthyle par une solution de nitrate d'aluminium, en présence d'alcool éthylique. Sa teneur en alumine est égale à 0,87 %.

De par leur préparation, ces gels retiennent des radicaux organiques, qui s'éliminent au cours d'un traitement thermique à 580 °C sous courant d'oxygène. Un tel traitement entraîne une déshydratation importante de la surface, aussi la silice SE a-t-elle été réhydratée à 100 °C.

B - TEXTURE POREUSE

Du tracé de l'isotherme d'adsorption de l'azote à - 196 °C, on déduit :

- le volume poreux,
- l'aire de la surface,
- le rayon moyen des pores,
- la distribution statistique des pores en fonction de leurs rayons.

L'isotherme est représentée par une équation  $v = f(p/p_0)$  :  $v$  est le volume d'azote adsorbé par gramme de silice anhydre,  $p$  la pression d'équilibre,  $p_0$  la tension de vapeur saturante de l'azote liquide.



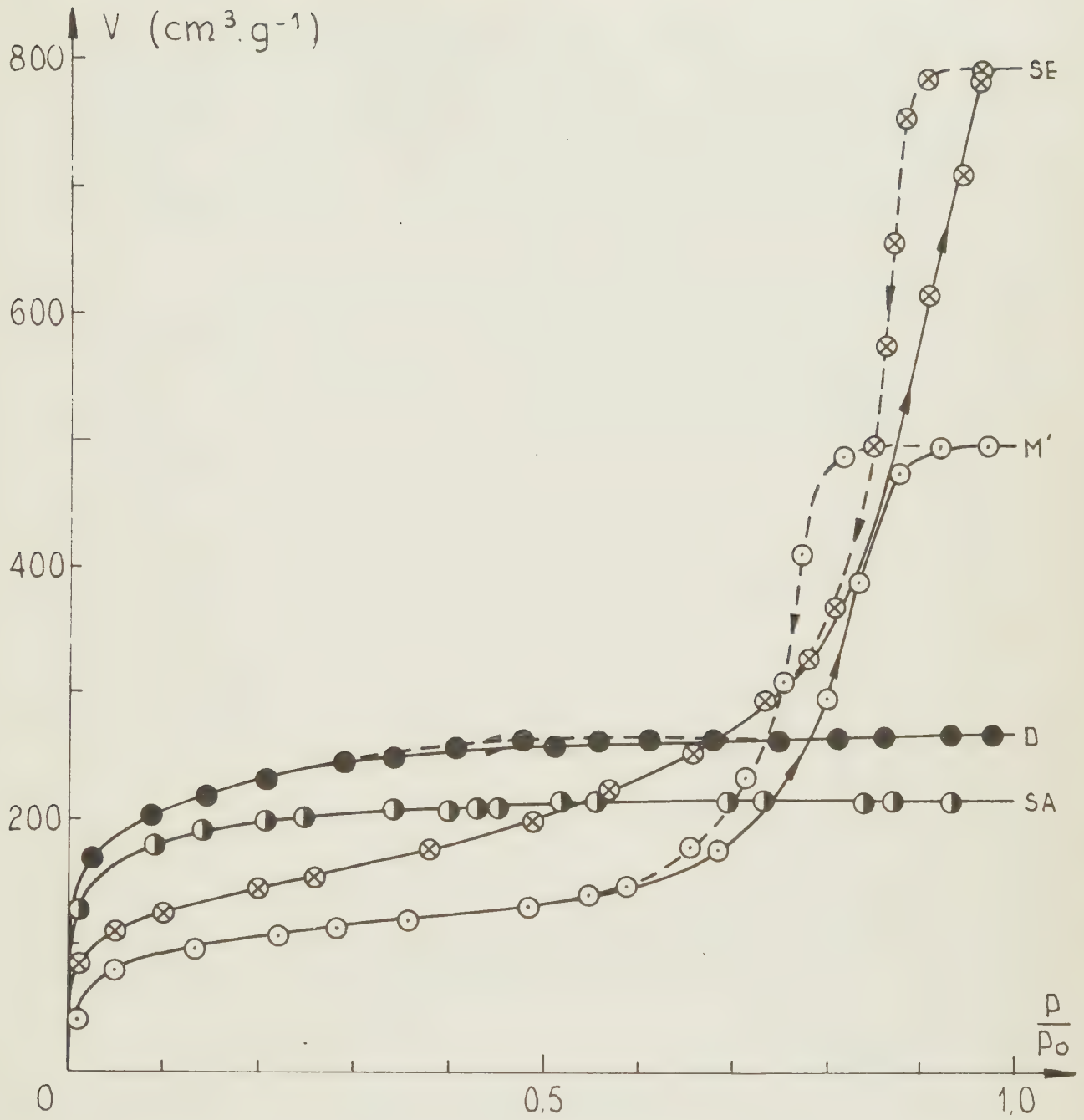


FIGURE 1 : Isothermes d'adsorption d'azote sur les échantillons D, M', SE, SA déshydratés à 140 °C.





a) Surface spécifique et volume poreux

La théorie de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (20) permet, moyennant certaines hypothèses, de déterminer le volume  $v_m$  correspondant à une monocouche d'azote ; connaissant la surface occupée par une molécule d'azote, soit  $16,2 \text{ Å}^2$  on calcule l'aire de l'adsorbant poreux. Le volume poreux se déduit du volume adsorbé lorsque la pression relative est égale à 1.

On a tracé les isothermes d'adsorption des quatre échantillons D, M', SE, SA déshydratés à une série de températures comprises entre 140 et 800 °C. A titre d'exemple, les courbes obtenues après déshydratation des gels à 140 °C sont représentées sur la figure 1 ; pour les gels D et SA, les isothermes sont du type I de la classification de BRUNAUER, EMMETT et TELLER ; pour les gels SE et M' elles sont du type IV.

Les surfaces spécifiques des quatre échantillons sont les suivantes :

|                |    |   |                                  |
|----------------|----|---|----------------------------------|
| Silice         | D  | : | $785 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ |
| Silice         | M' | : | $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ |
| Silice         | SE | : | $490 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ |
| Silice Alumine | SA | : | $650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ |

Lorsque la température de déshydratation croît, la surface spécifique diminue, le gel fritte. Les résultats de l'étude du frittage des trois silices D, M', SE sont rassemblés dans le tableau II.

L'examen de ce tableau montre que la stabilité thermique dépend essentiellement de la nature de l'échantillon.

L'aire de SE varie peu en fonction de la température ; après un chauffage à 800 °C, sa diminution est inférieure à 10 %. Cette grande stabilité est vraisemblablement due à l'absence d'impuretés minérales. Il est généralement admis (21, 22, 23) que la présence de traces d'alcalin ou d'alcalino terreux provoque une accélération du frittage.



T A B L E A U    II

Surface et rayon moyen des pores

| échantillons |                                                           | Température de déshydratation (°C) |     |     |     |      |      |      |
|--------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------|-----|-----|-----|------|------|------|
|              |                                                           | 140                                | 200 | 400 | 500 | 600  | 700  | 800  |
| D            | $A_{\text{BET}} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ | 785                                | 790 | 745 | 725 | 650  | 570  | 460  |
|              | $\bar{R} \text{ (Å)}$                                     | 9,6                                | 9,6 | 9,6 | 9,6 | 10,0 | 10,4 | 10,8 |
| M'           | $A_{\text{BET}} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ | 350                                | 350 | 330 | 300 | 280  | 260  | 240  |
|              | $\bar{R} \text{ (Å)}$                                     | 44                                 | 44  | 44  | 45  | 46   | 47   | 48   |
| SE           | $A_{\text{BET}} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ | 490                                | 480 | 470 | 465 | 460  | 455  | 450  |
|              | $\bar{R} \text{ (Å)}$                                     | 52                                 | 52  | 52  | 52  | 52   | 53   | 53   |



La décroissance de l'aire des silices D et M' est beaucoup plus rapide que celle de SE. Pour des traitements thermiques à des températures inférieures à 500 °C, la variation de la surface est faible (8 % pour D, 14 % pour M'). Le frittage s'accélère après traitement thermique à des températures supérieures à 500 °C ; à 800 °C, la surface de D a diminué de 40 %, celle de M' de 30 %.

Ces résultats montrent que la stabilité thermique de M' est légèrement supérieure à celle de D ; or, la teneur en ions alcalins et alcalino terreux de ces deux échantillons est voisine, ainsi que l'a montré l'analyse chimique. Le frittage plus rapide de la silice ultramicroporeuse D chauffée à des températures supérieures à 500 °C peut être attribué à la fermeture de nombreux micropores.

#### b) Rayon moyen

Pour ce calcul, on admet que les pores sont cylindriques et que la surface extérieure des grains est négligeable par rapport à la surface intérieure. On déduit alors le rayon moyen  $\bar{R}$  de l'aire spécifique A et du volume poreux  $V_p$

$$\bar{R} = 2 V_p / A_{\text{BET}}$$

Le rayon moyen de la silice D est voisin de 10 Å, celui de M' de 45 Å et celui de SE de 52 Å. La valeur des rayons moyens des gels D et M' justifie leur dénomination respective de silice ultramicroporeuse et silice macroporeuse.

L'examen du tableau II montre que le rayon moyen varie relativement peu au cours de la déshydratation ce qui est en accord avec les observations antérieures de RIESS (24) et de BASTICK (25).

#### c) Porosité différentielle

La valeur du rayon moyen fournit peu d'indications sur l'homogénéité de la texture poreuse. Un calcul de la distribution des pores en fonction du rayon, effectué selon la méthode de MONTARNAL (26) a été programmé pour être exécuté sur ordinateur I.B.M. 1800.





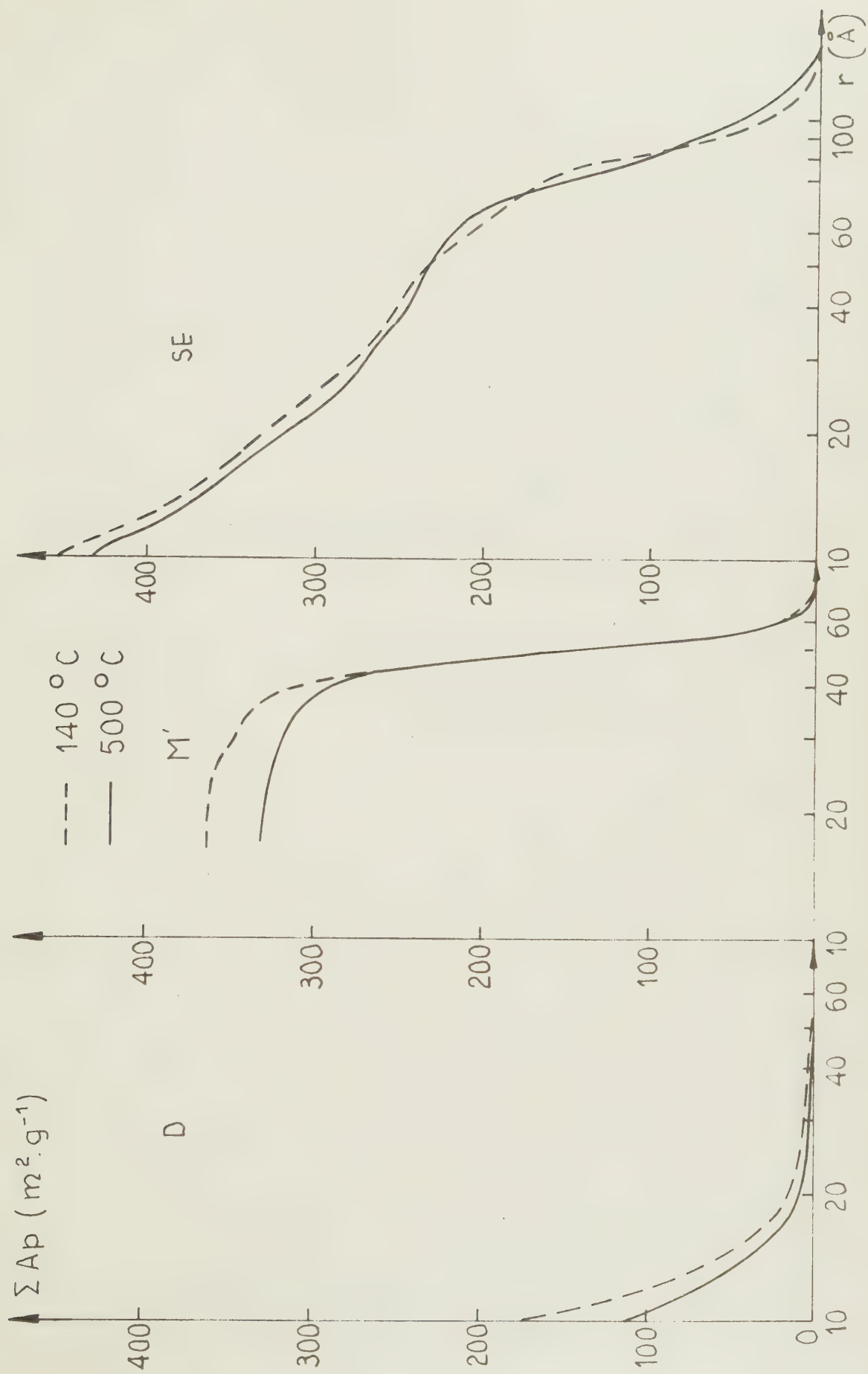


FIGURE 2 : Répartition de l'aire des pores des silices D, M', SE en fonction des rayons. Courbes cumulatives.



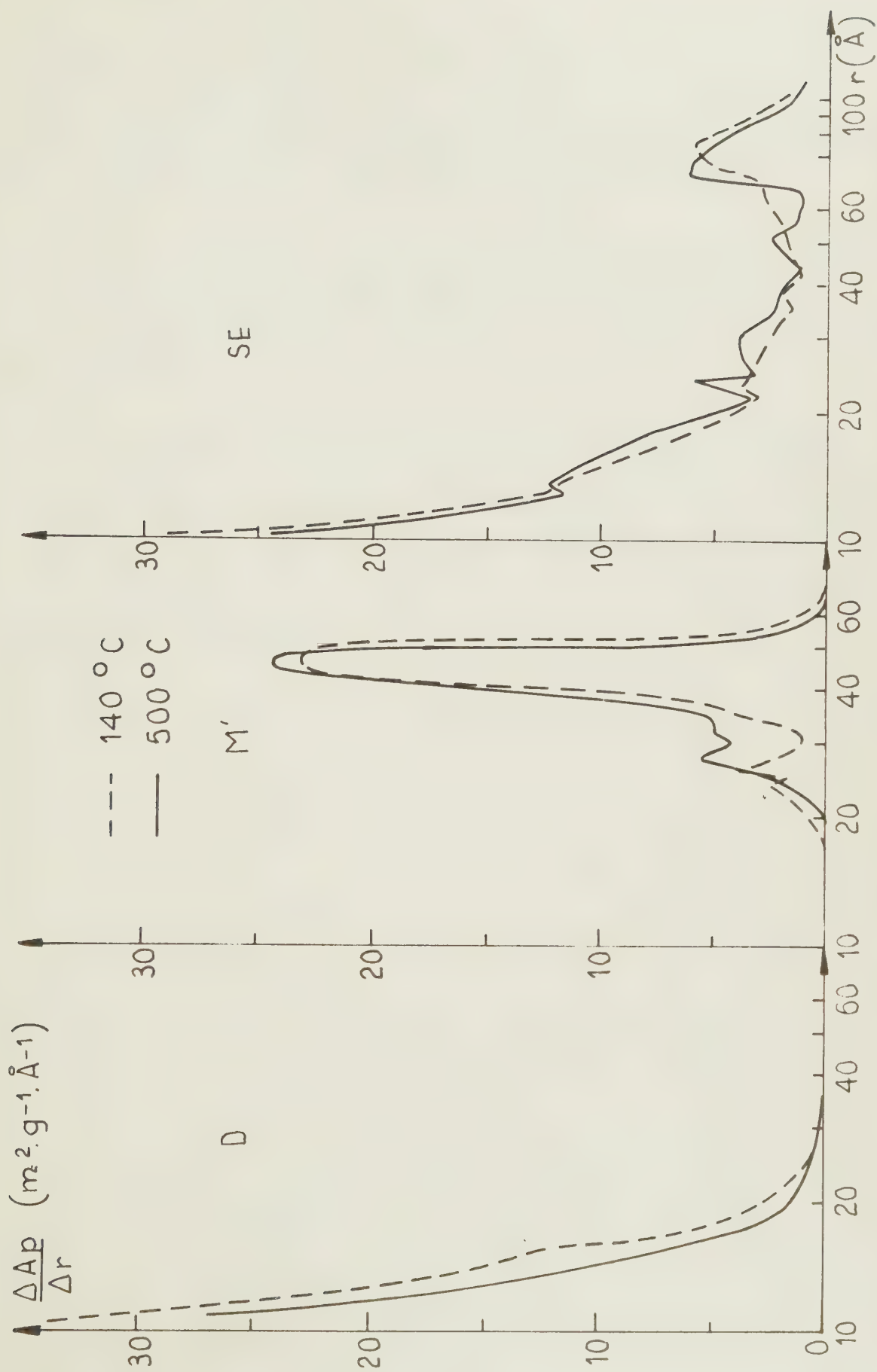


FIGURE 3 : Répartition de l'aire des pores des silices D, M', SE en fonction des rayons. Courbes différentielles.



Les courbes cumulatives  $\Sigma A_p = f(r)$ , reproduites sur la figure 2 représentent la surface de l'ensemble des pores de rayons supérieurs au rayon moyen  $\bar{r}$  de l'intervalle  $(r, r + \Delta r)$ . Les courbes différentielles reproduites sur la figure 3 donnent les valeurs  $\Delta A_p / \Delta r$ , en fonction de  $\bar{r}$  ;  $\Delta A_p$  représente l'aire des pores dont le rayon est compris entre  $r$  et  $r + \Delta r$ .

L'examen des courbes différentielles montre que les deux échantillons D et M' ont des porosités homogènes, dont le maximum correspond au rayon moyen calculé précédemment, tandis que le gel SE renferme deux familles de pores, de rayons voisins de 10 et 85 Å.

De l'examen des courbes cumulatives relatives aux silices M' et SE, on déduit que la surface calculée selon la méthode de MONTARNAL est sensiblement égale à l'aire B.E.T., M' n'a pratiquement pas de pores de rayons inférieurs à 20 Å ; dans SE, la plupart des pores ont un rayon supérieur à 10 Å. Par contre, la surface cumulative de la silice D ne représente qu'un cinquième de l'aire B.E.T. ; plus de 80 % de cette surface doit donc être attribué à des micropores de rayons inférieurs à 10 Å.





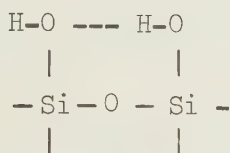
[illegible]

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840.

- les hydroxyles libres pour lesquels la distance  $d_{O-O}$  séparant deux atomes d'oxygène est supérieure à 3,5 Å.



- les hydroxyles liés entre eux par liaison hydrogène selon le schéma :



et pour lesquels la distance  $d_{\text{O-O}}$  serait comprise entre 2,4 et 2,8 Å.

Certains auteurs, tels SYDNEY et WARD (32), n'admettent cependant pas cette distinction et pensent que les groupes hydroxyles présentent un spectre continu d'énergie de liaison.

Après traitement à une température donnée, la proportion d'hydroxyles liés et libres dépend de la texture, donc du mode de préparation de l'échantillon (33).

Par contre, la densité hydroxylique superficielle dépend essentiellement du traitement thermique subi par la silice poreuse. KISELEV et ses collaborateurs (34) ont établi à l'aide d'expériences de deutération que le contenu hydroxylique d'une série de xérogels et d'aérogels de texture et d'origine diverses déshydratés dans les mêmes conditions, est sensiblement analogue. Ces résultats ont été confirmés par FRIPIAT (28) et CASTAGNE (35).

des "doubles ponts oxygène" - Au cours d'un chauffage progressif, les hydroxyles se condensent deux à deux en libérant de l'eau. Dès 250 °C, les hydroxyles liés donnent naissance à des "doubles ponts oxygène" selon le schéma :



L'élimination des hydroxyles liés se poursuit jusque vers 600, 700 °C, température à laquelle les hydroxyles qui subsistent sont des hydroxyles libres.

Les "doubles ponts" formés sont réhydratables ; la déshydratation à une température inférieure à 400 °C est réversible, ainsi que l'ont établi KISELEV (36), HOCKEY (37) et BOEHM (38).



La liaison existant entre l'atome d'oxygène et celui de silicium présente un caractère partiellement ionique ; l'existence de centres donneurs et accepteurs d'électrons  $\text{Si O}^-$  et  $\text{Si}^+$  a été confirmée au cours de l'étude de l'adsorption d'hydrocarbures polynucléaires par résonance paramagnétique électronique (39).

des ponts siloxanes - Lorsque la température s'élève, la déshydratation favorisée par l'agitation thermique donne naissance à des ponts siloxanes qui résultent de la condensation d'hydroxyles libres ou liés situés sur deux particules de silice différentes :



Les ponts siloxanes se forment en quantité notable dès 500, 600 °C ; il se produit alors un frittage. Contrairement aux "doubles ponts oxygène", les ponts siloxanes sont inertes et ne peuvent pas être réhydratés.

b) dans la masse

L'eau moléculaire et l'eau provenant de la condensation des hydroxyles superficiels ne constituent qu'une fraction de l'eau de constitution ; une partie non négligeable est située dans la masse même du gel où elle échappe à l'action des différents réactifs.

Pour TAYLOR et ses collaborateurs (40) ainsi que pour MOULSON et ROBERT (41), l'eau interne serait constituée de groupes hydroxyliques ; pour FRIPIAT et ses collaborateurs (42), elle serait due à des inclusions d'eau moléculaire retenue lors de la synérèse.

Les études de CASTAGNE (35) ont montré que la proportion des deux espèces dépend de la nature de l'échantillon. Au cours de la déshydratation, l'eau interne migre lentement vers la surface où elle régénère certains sites ; ainsi, pour chaque température, un équilibre s'établit entre le contenu hydroxylique interne et superficiel. L'élimination se poursuit par diffusion progressive jusqu'à des températures voisines de 600, 700 °C.





## B - DOSAGE DE L'EAU DE CONSTITUTION ET DES DIVERS GROUPEMENTS SUPERFICIELS ET INTERNES

Le dosage global de l'eau de constitution des silices D, M' et SE a été effectué par thermogravimétrie ; les différents types de groupements superficiels (hydroxyles, eau moléculaire, "doubles ponts") et l'eau interne ont été étudiés à l'aide des méthodes préconisées par BAVEREZ (43) et CASTAGNE (35).

Les résultats sont consignés dans les tableaux III, IV et V. Etant donné l'importance de l'état d'hydratation, nos mesures sont rapportées au gramme de gel anhydre.

### a) Dosage de l'eau de constitution

La perte en eau d'une silice poreuse en fonction de la température de déshydratation est aisément suivie par thermogravimétrie à l'aide d'une thermobalance UGINE-EYRAUD.

Un poids connu de gel (400, 500 mg) est déshydraté sous vide par paliers successifs de 100° à des températures croissant de 100 à 1000 °C. Nous avons vérifié que la durée des différents traitements thermiques était suffisante pour que la vitesse de déshydratation devienne très faible.

Les variations de la quantité d'eau de constitution présente par unité de surface sont portées en fonction de la température de déshydratation sur la figure 4.

- Pour des températures supérieures à 200 °C, les densités d'eau de constitution des 3 échantillons sont voisines.

- La perte de poids des silices D et M' est régulière au cours du chauffage.

- La courbe thermogravimétrique relative à la silice SE débute par un court palier puis décroît régulièrement ; la réhydratation à 100 °C de l'échantillon chauffé à 580 °C n'entraîne qu'une régénération partielle de l'eau de constitution.



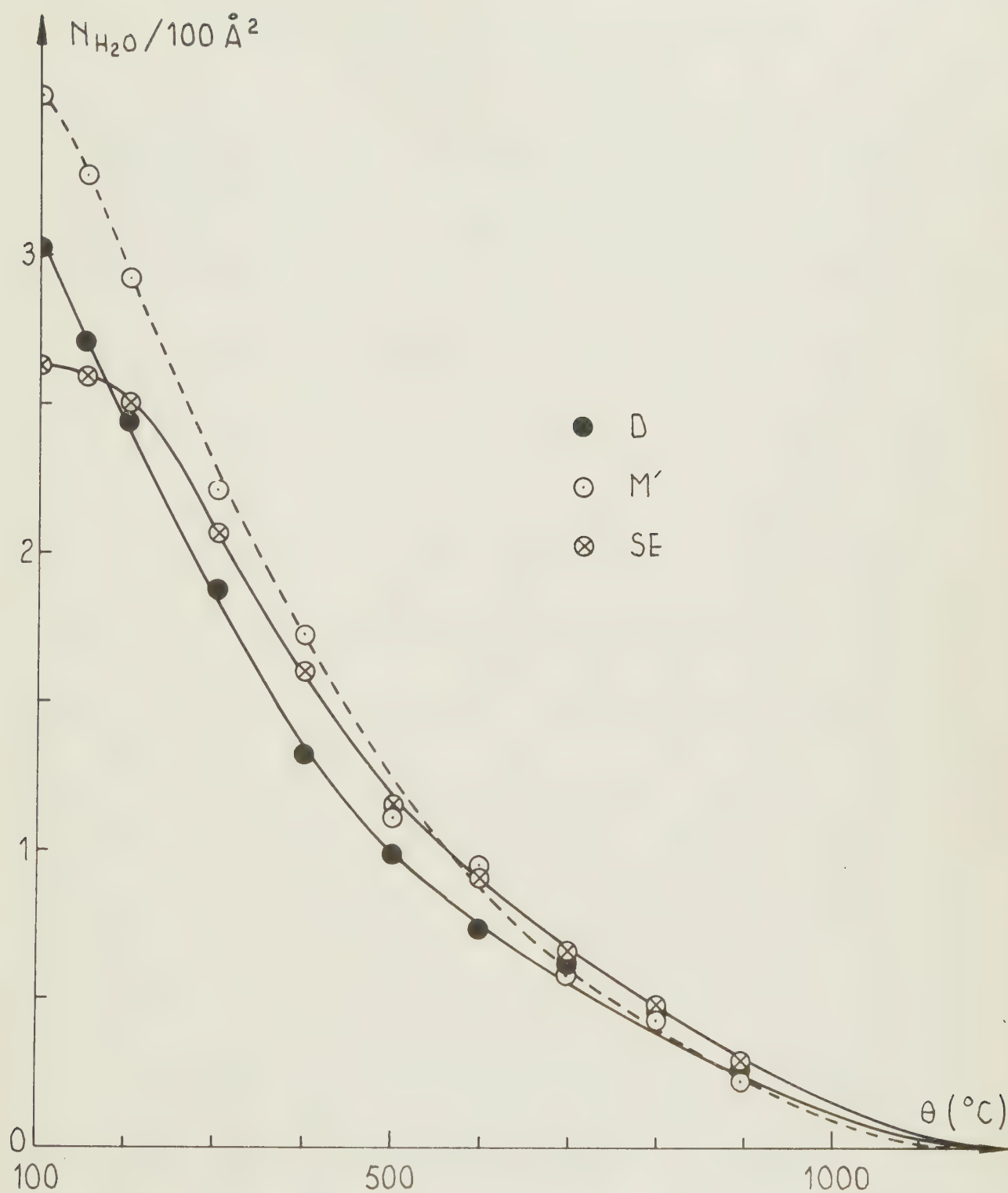


FIGURE 4 : Nombre total de molécules d'eau de constitution rapporté à l'unité de surface en fonction de la température de déshydratation.



T A B L E A U    I I I

Dosage de l'eau de constitution et des groupements  
superficiels de la silice D

| Température<br>de déshydra-<br>tion (°C) | Eau de<br>constitution<br>m mole g <sup>-1</sup> | Hydroxyles<br>superficiels<br>m mole g <sup>-1</sup> | Hydroxyles<br>internes<br>m mole g <sup>-1</sup> | Doubles<br>Ponts<br>m mole g <sup>-1</sup> |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 100                                      | 3,95                                             | 5,6                                                  | 2,3                                              | ~ 0                                        |
| 150                                      | 3,55                                             | 5,5                                                  | 1,6                                              | ~ 0                                        |
| 200                                      | 3,20                                             | 5,3                                                  | 1,1                                              | ~ 0                                        |
| 300                                      | 2,40                                             | 4,1                                                  | 0,7                                              | 0,55                                       |
| 400                                      | 1,65                                             | 3,0                                                  | 0,35                                             | 1,05                                       |
| 500                                      | 1,20                                             | 2,0                                                  | 0,4                                              | 1,18                                       |
| 600                                      | 0,80                                             | 1,35                                                 | 0,25                                             | 1,10                                       |
| 700                                      | 0,60                                             | 1,05                                                 | 0,15                                             | 0,95                                       |
| 800                                      | 0,40                                             | 0,80                                                 | ~ 0                                              | 0,80                                       |
| 900                                      | 0,20                                             | 0,40                                                 | ~ 0                                              | -                                          |
| 1000                                     | 0,10                                             | 0,20                                                 | ~ 0                                              | -                                          |



T A B L E A U    I V

Dosage de l'eau de constitution et des groupements  
superficiels de la silice M'

| Température<br>de déshydrata-<br>tion (°C) | Eau de<br>constitution<br>m mole g <sup>-1</sup> | Hydroxyles<br>superficiels<br>m mole g <sup>-1</sup> | Hydroxyles<br>internes<br>m mole g <sup>-1</sup> | Doubles<br>Ponts<br>m mole g <sup>-1</sup> |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 100                                        | 2,05                                             | 2,60                                                 | 1,50                                             | ~ 0                                        |
| 150                                        | 1,90                                             | 2,50                                                 | 1,30                                             | ~ 0                                        |
| 200                                        | 1,70                                             | 2,45                                                 | 0,95                                             | ~ 0                                        |
| 300                                        | 1,25                                             | 2,0                                                  | 0,50                                             | 0,25                                       |
| 400                                        | 0,95                                             | 1,6                                                  | 0,30                                             | 0,43                                       |
| 500                                        | 0,55                                             | 1,0                                                  | 0,15                                             | 0,60                                       |
| 600                                        | 0,45                                             | 0,85                                                 | 0,05                                             | 0,65                                       |
| 700                                        | 0,25                                             | 0,50                                                 | ~ 0                                              | 0,54                                       |
| 800                                        | 0,18                                             | 0,35                                                 | ~ 0                                              | 0,42                                       |
| 900                                        | 0,10                                             | 0,20                                                 | ~ 0                                              | -                                          |
| 1000                                       | 0,08                                             | -                                                    | ~ 0                                              | -                                          |





T A B L E A U    V

Dosage de l'eau de constitution et des groupements  
superficiels de la silice SE

| Température<br>de déshydratation (°C) | Eau de<br>constitution<br>m mole g <sup>-1</sup> | Hydroxyles<br>superficiels<br>m mole g <sup>-1</sup> | Hydroxyles<br>internes<br>m mole g <sup>-1</sup> | Doubles<br>Ponts<br>m mole g <sup>-1</sup> |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 100                                   | 2,10                                             | 2,80                                                 | 1,40                                             | ~ 0                                        |
| 150                                   | 2,05                                             | 2,65                                                 | 1,45                                             | ~ 0                                        |
| 200                                   | 1,95                                             | 2,45                                                 | 1,45                                             | ~ 0                                        |
| 300                                   | 1,65                                             | 2,05                                                 | 1,25                                             | -                                          |
| 400                                   | 1,25                                             | 1,80                                                 | 0,70                                             | 0,50                                       |
| 500                                   | 0,90                                             | 1,55                                                 | 0,25                                             | 0,70                                       |
| 600                                   | 0,70                                             | -                                                    | -                                                | 0,80                                       |
| 700                                   | 0,50                                             | -                                                    | -                                                | 0,77                                       |
| 800                                   | 0,35                                             | -                                                    | -                                                | 0,72                                       |
| 900                                   | 0,20                                             | -                                                    | -                                                | -                                          |
| 1000                                  | 0,10                                             | -                                                    | -                                                | -                                          |



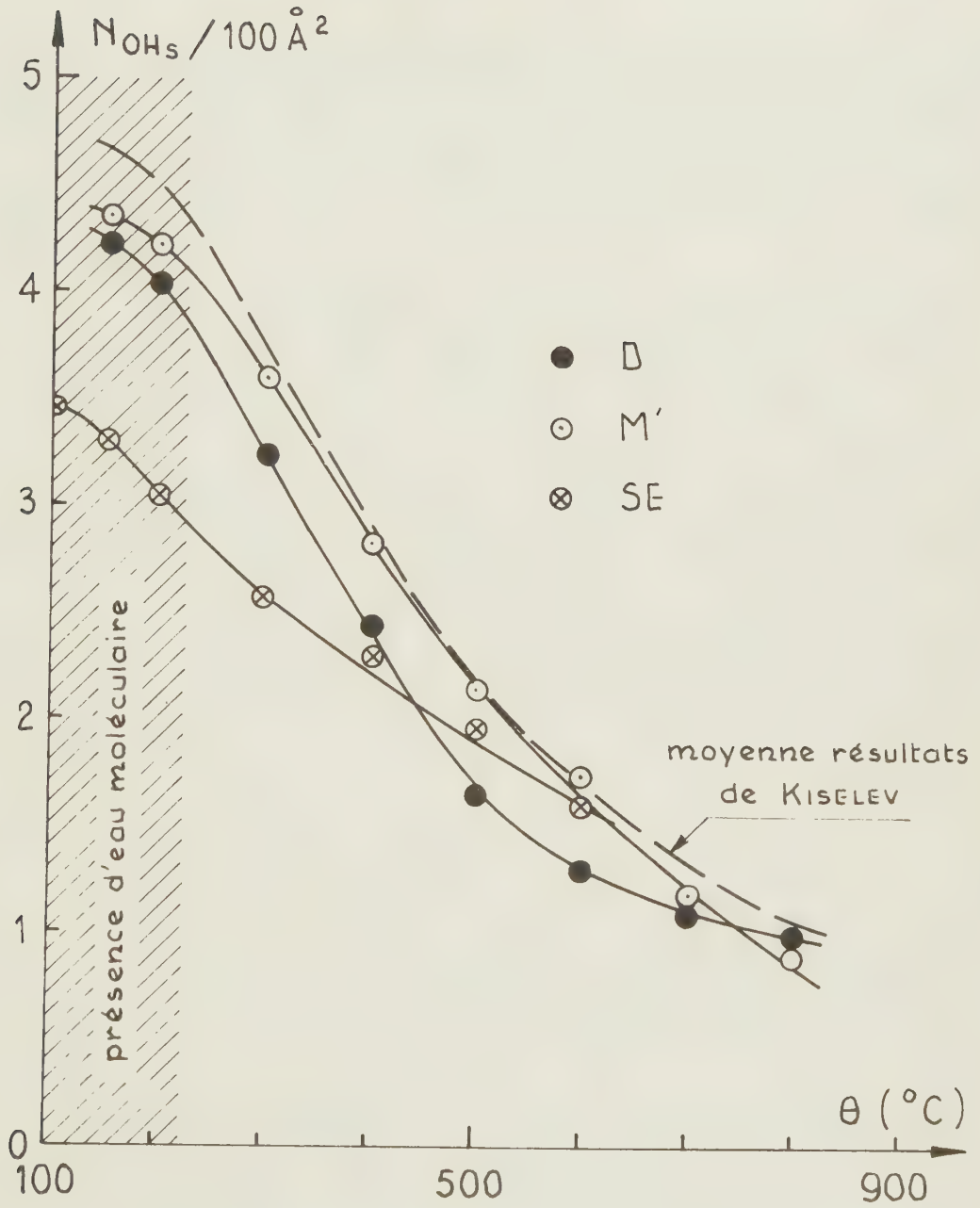


FIGURE 5 : Variation du nombre des hydroxyles superficiels en fonction de la température de déshydratation.



## b) Dosage des groupements superficiels

### Hydroxyles superficiels

Le dosage est effectué par deutération, selon la méthode initialement proposée par KISELEV et ses collaborateurs (34). L'échantillon est deutéré par l'eau lourde et le mélange eau lourde-eau légère recueilli est analysé par chromatographie après réduction en hydrogène, deutérium et hydrogène deutéré (44).

Pour des températures inférieures à 300 °C, les échantillons retiennent de l'eau moléculaire susceptible d'être échangée au cours de la deutération, une molécule d'eau correspondant à deux hydroxyles.

La comparaison des densités hydroxyliques superficielles des silices D et M' (figure 5) confirme les résultats antérieurs de KISELEV (34) ; la population hydroxylique ne dépend que de la température de déshydratation.

La silice SE, du fait de son mode de préparation, présente aux températures inférieures à 400 °C une densité hydroxylique superficielle plus faible que les autres échantillons, ce qui est en accord avec les résultats de la figure 4.

### "Doubles ponts oxygène"

Le nombre de "doubles ponts" se déduit de la perte en eau provenant de la condensation des groupes hydroxyles présents sur l'échantillon réhydraté.

Le mode opératoire, appliqué à un poids de silice connu, compris entre 1,5 et 2 grammes, comprend successivement :

- une déshydratation sous vide pendant 15 heures, à une température  $\theta$  comprise entre 300 et 900 °C,
- une réhydratation à température ambiante sous pression de vapeur saturante, d'une durée de 36 à 48 heures,
- un chauffage sous vide à 220 °C pendant 15 heures, destiné à éliminer l'eau moléculaire et à régénérer les hydroxyles superficiels.





- une seconde déshydratation à la température  $\theta$ . L'eau recueillie est dosée par volumétrie. La pression de vapeur est mesurée après détente dans un volume thermostaté de 3 litres, à l'aide d'un micromanomètre à membrane VARIAN MAT dont la gamme de mesure s'étend de  $2,10^{-1}$  à 20 millimètres de mercure.

Le nombre de "doubles ponts" présents sur les trois silices poreuses croît en fonction de la température de déshydratation  $\theta$ , passe par un maximum vers 500, 600 °C et décroît ensuite régulièrement (tableaux III, IV et V).

Les résultats précédents permettent de comparer la perte en eau d'un échantillon avant et après réhydratation pour chaque valeur de  $\theta$  comprise entre 220 et 800 °C.

Au cours de la première déshydratation, la condensation des hydroxyles donnent naissance à des "doubles ponts" et à des ponts siloxanes. Soit  $N_{OH}$  le nombre d'hydroxyles superficiels présents à la température  $\theta$ , précédemment dosés par deutération ; la perte en eau dans l'intervalle (220,  $\theta$ )°C est égale à :

$$N_{(H_2O)} = \frac{1}{2} \left[ N_{(OH)} 220^\circ - N_{(OH)} \theta^\circ \right]$$

Après réhydratation de l'échantillon, l'eau éliminée au cours de la deuxième déshydratation correspond uniquement à la formation de " doubles ponts ". La perte en eau au cours de la première et de la seconde déshydratation a été représentée sur la figure 6.

- Pour une température comprise entre 200 et 400 °C, la condensation des hydroxyles ne fournit pratiquement que des "doubles ponts".

- Pour des températures comprises entre 500 et 800 °C, une fraction de plus en plus importante d'hydroxyles donnent naissance à des ponts siloxanes. Ces résultats sont en accord avec ceux de YOUNG (45).



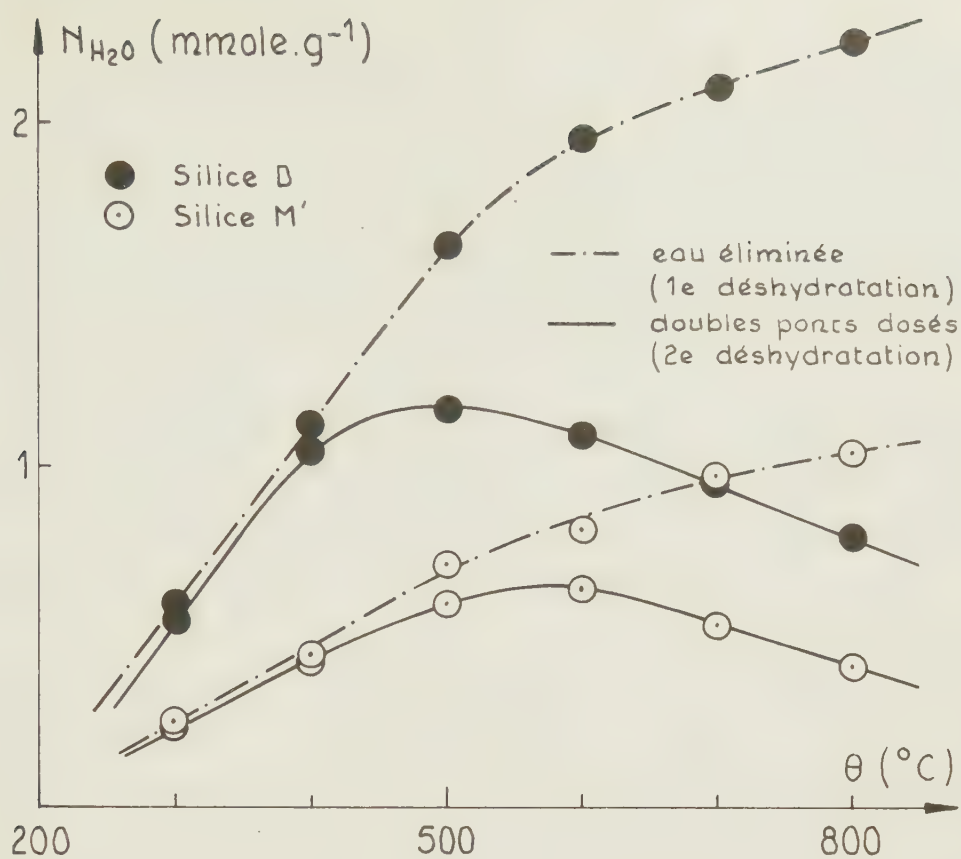


FIGURE 6 : Nombre de "doubles ponts" dosés et de molécules d'eau éliminées à partir des hydroxyles superficiels.

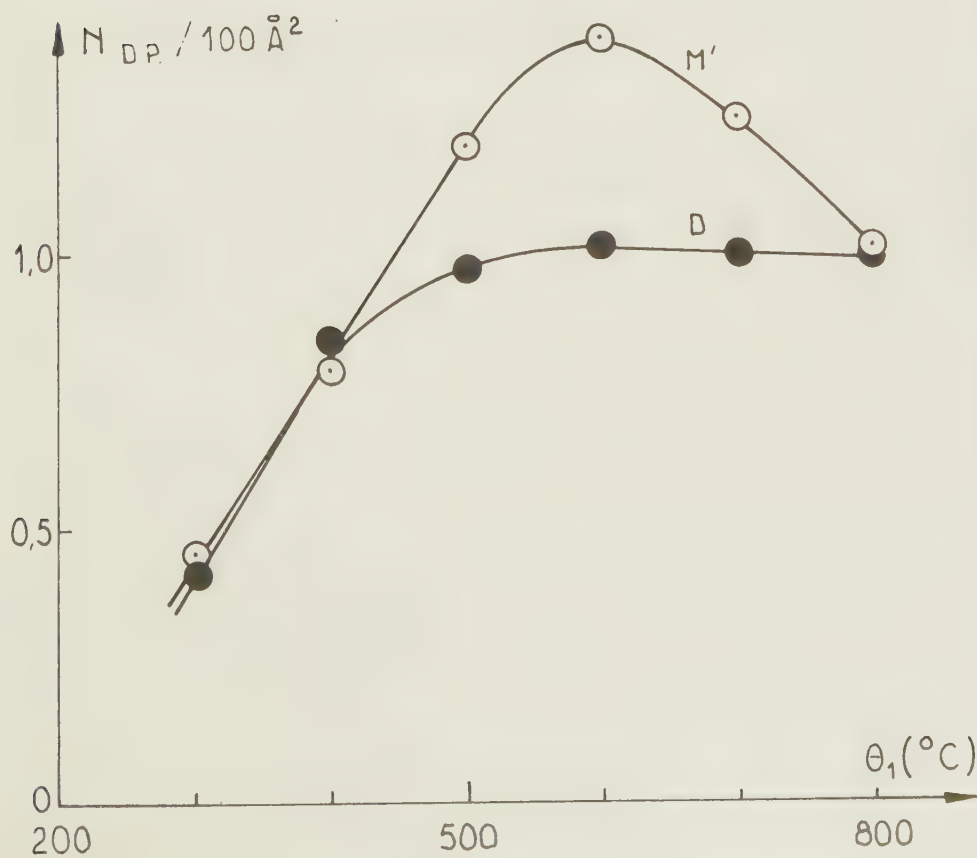


FIGURE 7 : Nombre de "doubles ponts" rapporté à l'unité de surface en fonction de la température de déshydratation.



Les densités hydroxyliques superficielles des silices vierges D et M' sont voisines, pour toute température de déshydratation, ainsi que le montre la figure 5. Il en résulte que le nombre total de ponts siloxanes et de "doubles ponts" formés par unité de surface au cours du chauffage doit être sensiblement analogue, la proportion relative des deux espèces étant variable. La comparaison du nombre de "doubles ponts oxygène" présents par  $100 \text{ \AA}^2$  renseigne sur cette répartition (figure 7).

- Après chauffage à une température inférieure à  $400^\circ\text{C}$ , la densité de "doubles ponts" est sensiblement la même sur M' et sur D.

- Dans l'intervalle  $400, 700^\circ\text{C}$ , il se forme plus de "doubles ponts" sur M' que sur D et plus de siloxanes sur D que sur M'.

- Pour des températures supérieures à  $500^\circ\text{C}$ , la densité de "doubles ponts" sur D reste sensiblement constante. L'eau éliminée provient alors uniquement de la formation de ponts siloxanes, ce qui correspond au frittage. La formation d'un grand nombre de siloxanes sur M' intervient vers  $700^\circ\text{C}$  seulement, ce qui est en accord avec la plus grande stabilité thermique de cet échantillon. La différence de texture poreuse conditionnerait donc la répartition des groupements superficiels.

### c) Détermination des quantités d'eau interne

La quantité d'eau interne est égale à la différence entre la quantité d'eau de constitution et la quantité d'eau résultant de la condensation des hydroxyles superficiels. On constate que l'eau interne est totalement éliminée après chauffage du gel D à  $800^\circ\text{C}$  et du gel M' à  $700^\circ\text{C}$ .

En résumé les caractéristiques principales des trois silices poreuses D, M' et SE sont les suivantes :

- D se présente comme un échantillon industriel ultramicroporeux, de grande aire spécifique, dont  $80\%$  de la surface correspond à des parois de capillaires de rayon inférieur à  $10 \text{ \AA}$ .



- M' échantillon industriel macroporeux, ne comporte que peu de pores de rayon inférieur à 20 Å.

- SE échantillon préparé au laboratoire ne renferme pas d'impuretés minérales et présente une grande stabilité thermique. Un chauffage préalable suivi d'une réhydratation amène ce gel dans un état de surface défini.

Pour chaque température de déshydratation, les densités hydroxyliques superficielles de D et de M' sont sensiblement égales ; la proportion de "doubles ponts" et de ponts siloxanes est variable. La formation préférentielle de ponts siloxanes au-dessus de 400 °C correspond à un frittage plus facile pour les silices microporeuses.





DEUXIEME PARTIE

A D S O R P T I O N   D E   L ' A M M O N I A C



## C H A P I T R E    III

-:-:-:-:-

### ETUDE    PRELIMINAIRE

-:-:-:-:-

Ainsi que nous l'avons rappelé précédemment, les travaux concernant la fixation de l'ammoniac sur les silices poreuses sont en désaccord sur la réversibilité de l'adsorption et la nature des sites.

Après une brève mise au point bibliographique, nous exposerons les résultats d'une étude préliminaire qui ont guidé l'orientation ultérieure de notre travail.

#### A - RESUME BIBLIOGRAPHIQUE

##### a) Adsorption réversible

Les premières études d'adsorption de l'ammoniac sur les silices poreuses ont mis en évidence le rôle important des groupes hydroxyles (4).

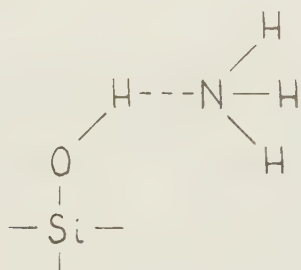
A la suite de travaux par spectrométrie infrarouge, YATES, SHEPARD et ANGELL (46) ainsi que SIDOROV (47) concluent à la réversibilité de cette adsorption ; ils observent que l'addition de faibles incréments d'ammoniac sur un verre microporeux entraîne un déplacement notable des bandes de vibration des hydroxyles qu'ils attribuent à la formation de liaisons hydrogène. Un phénomène comparable a été également signalé lors de l'adsorption d'autres molécules polaires, telles que le méthanol (29) et la diéthylamine (48).

Ces résultats sont en accord avec ceux de STOBER (49), de FRAISSARD (50) et de NACCACHE (51) qui constatent un certain parallélisme entre les quantités d'ammoniac fixé et d'eau libérée au cours de la déshydratation.

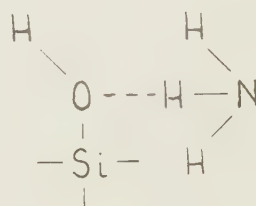


Plus récemment, CANT et LITTLE (52) ainsi que PICHAT (53) employant de l'ammoniac deutéré observent un échange rapide des protons hydroxyliques par les atomes de deutérium et concluent également au caractère réversible de la fixation sur les groupes hydroxyles.

Il existe deux possibilités pour la molécule d'ammoniac de se fixer par liaison hydrogène :



Modèle I



Modèle II

Selon le modèle I, l'atome d'azote qui présente un doublet électronique libre joue le rôle de donneur d'électrons.

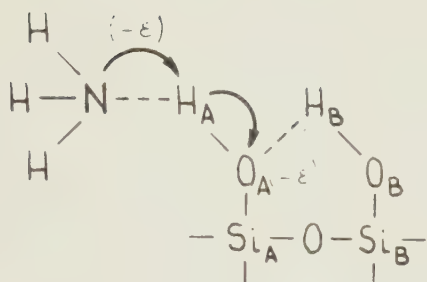
Selon le modèle II, c'est l'atome d'oxygène qui joue ce rôle de donneur d'électrons.

Ayant constaté sur des spectres infrarouge une diminution d'intensité des bandes de vibration des hydroxyles au cours de la fixation de quantités croissantes d'ammoniac, FOLMAN et YATES (54) concluent que ces groupements sont engagés dans la liaison selon le modèle I. KISELEV et LYGIN (55), après avoir calculé les constantes de force de la molécule d'ammoniac libre et liée selon les deux modèles précédents puis les déplacements résultant des fréquences de vibration parviennent à une conclusion analogue.

Bien que se fixant sur les deux types d'hydroxyles superficiels, plusieurs auteurs (52, 53, 56) pensent que la molécule d'ammoniac s'adsorbe principalement sur les hydroxyles libres.

Par ailleurs, l'interaction avec les hydroxyles liés rendrait compte de la contraction des échantillons de verre poreux étudiée par FOLMAN et YATES (54).





La formation de la liaison hydrogène implique un transfert de charges ; l'atome d'oxygène  $O_A$  devient plus électro-négatif, la liaison hydrogène entre les deux groupes d'hydroxyles liés (A) et (B) est renforcée ; en conséquence, la distance  $O_A - O_B$  diminue.

La fixation réversible sur les hydroxyles constitue un mode d'adsorption sur des sites localisés. Lorsque la quantité d'ammoniac adsorbé croît on observe à température ambiante une adsorption physique, correspondant à la fixation des molécules par l'intermédiaire de forces de VAN DER WAALS, qui a été étudiée notamment par PICHAT (53).

Pour des taux de recouvrement voisin de la monocouche, certains auteurs ont constaté une association des molécules d'ammoniac par liaisons hydrogène ; l'existence d'une conductivité superficielle serait alors due à un transfert protonique le long de l'axe  $N - H \dots N$  (57,58).

#### b) Adsorption irréversible

Pour rendre compte d'une éventuelle chimisorption de l'ammoniac sur les silices ou les verres poreux trois hypothèses différentes ont été proposées :

- Divers auteurs admettent la formation d'ions ammonium résultant de la neutralisation d'hydroxyles superficiels acides (1), (2), (4). Cependant, les travaux effectués par spectrophotométrie infrarouge sur des silices ou des verres microporeux déshydratés n'ont pas permis de mettre en évidence les bandes de vibration de l'ion ammonium pour de faibles taux de recouvrement (46), (52), (53), (54).

- FOLMAN et YATES (54) suggèrent que les sites d'adsorption irréversible de l'ammoniac seraient constitués par des atomes d'oxygène ou de silicium libres qui apparaîtraient au cours de la déshydratation. Les essais ultérieurs de FOLMAN (59) pour déterminer la nature exacte de ces sites sur des verres déshydroxylés après traitement par le chlorure de thionyle ont échoué, en raison semble-t-il des perturbations apportées par la présence d'atomes de chlore sur la surface.





- CANT et LITTLE (13), (60) ont attribué la chimisorption de l'ammoniac à la présence d'impuretés, en particulier d'ions  $\text{Al}^{3+}$ . En opérant non plus sur des verres microporeux mais sur des gels pastillés très purs (Cabosil) ils n'observent aucune fixation irréversible de l'ammoniac. Ils pensent que les traces de chimisorption mises en évidence par FOLMAN et YATES sont dues à la présence d'atomes de bore qui constitueraient des sites acides de LEWIS. Pour contrôler ces hypothèses, ils comparent pour de faibles taux de recouvrement en ammoniac les spectres de pastilles d'Aérosil imprégné de bore ou d'aluminium avec ceux d'un verre poreux ou d'une silice alumine et concluent à l'identité des enregistrements. Cependant STÖBER (49) opérant sur des variétés de silice très pure (quartz et cristal de roche) met en évidence une chimisorption faible mais mesurable dont le maximum est de l'ordre de 2,5 micromoles par mètre carré à 30 °C.

Devant la complexité et la divergence des résultats et des interprétations, il nous a paru intéressant de reprendre cette étude et de préciser :

- les limites respectives de l'adsorption réversible et irréversible,
- le rôle des divers groupements superficiels.

## B - ETUDE EXPERIMENTALE

Les premiers essais ont eu pour but de vérifier l'existence d'une adsorption irréversible et d'évaluer les quantités d'ammoniac fixé.

### a) Méthode expérimentale

#### Réactif

L'ammoniac utilisé est obtenu à partir d'une bouteille de gaz liquéfié fournie par L'AIR LIQUIDE ; sa teneur en ammoniac est de 99,95 % ; il contient des impuretés : vapeur d'eau et gaz permanents. Pour en abaisser la teneur, le gaz est desséché par passage sur une colonne de potasse préalablement déshydratée. Il est condensé dans un piège à - 78 °C (mélange éthanol - carboglace) puis il est soumis à deux distillations successives à -183 et -196 °C au cours desquelles les fractions de "tête" et de "queue" sont éliminées.



### Conduite d'un essai

Le mode opératoire retenu comprend successivement :

- 1 - une déshydratation à la température  $\theta_1$ ,
- 2 - une adsorption d'ammoniac jusqu'à pression constante à la température  $\theta_2$ ,
- 3 - une désorption à la température de l'adsorption  $\theta_2$ ,
- 4 - une série de désorptions à des températures  $\theta_3$  supérieures à  $\theta_2$  ; la désorption ainsi effectuée en plusieurs stades fournit une indication sur la force des sites de chimisorbtion.

Ce mode opératoire est analogue à celui qui a été utilisé pour mesurer l'acidité des alumines et des silice-alumines (61), (62).

#### 1 - Déshydratation des échantillons à $\theta_1$

L'échantillon de poids connu (2 à 3 grammes) est déshydraté sous vide pendant 15 heures à des températures  $\theta_1$  comprises entre 200 et 800 °C. Les études cinétiques poursuivies au laboratoire par CASTAGNE (35) ont montré que ce temps était suffisant pour aboutir à un état de surface défini et reproductible.

#### 2 - Adsorption d'ammoniac à $\theta_2$

Après refroidissement, la cellule contenant l'échantillon est reliée à un appareil classique d'adsorption. Des incréments de réactif sont introduits successivement à l'aide d'une burette ; on trace ainsi les isothermes d'adsorption à une température  $\theta_2$  comprise entre 150 et 300 °C.  $\theta_2$  est limité à 300 °C pour prévenir la décomposition du réactif. Jusqu'à 400 °C, la vitesse de décomposition est lente (63).

#### 3 - Désorption à $\theta_2$

Lorsque la pression d'équilibre atteint 450 mm de mercure, on procède à la désorption en condensant l'ammoniac dans un piège maintenu à la température de l'air liquide pendant 18 ou 24 heures. Le volume de gaz recueilli est mesuré par détente dans un volume calibré.



De la différence entre la quantité totale adsorbée et la quantité désorbée, on déduit la quantité de gaz fixé irréversiblement ; on a relativement peu de précision sur cette mesure. Si les quantités chimisorbées sont très faibles, on les détermine en dégazant l'échantillon à 800 °C.

#### 4 - Désorptions à des températures $\theta_3 > \theta_2$

Lorsque de l'ammoniac reste fixé, l'échantillon est chauffé par paliers à des températures  $\theta_3$  : 300, 450 et 600 °C ; les gaz désorbés sont recueillis.

Dès 450 °C, on observe la présence de gaz incondensables, azote et hydrogène en proportion stoechiométrique, provenant de la décomposition du réactif. Ils représentent moins de 20 % du volume, et l'on en tient compte dans les calculs.

Par ailleurs, lorsque  $\theta_3$  devient supérieur à  $\theta_1$ , la fraction condensable contient de la vapeur d'eau. Le mélange eau-ammoniac est distillé dans un excès d'eau, où l'ammoniac est dosé par une solution titrée d'acide sulfurique.

#### b) Résultats expérimentaux

Les isothermes d'adsorption de l'ammoniac ont été tracées à 150, 200, 275 et 300 °C pour les deux silices D et M'. A titre d'exemple, on a présenté sur la figure 8 les courbes obtenues à 150 °C. Dans le domaine des pressions étudiées, toutes les isothermes sont du type I de la classification de BRUNAUER, EMMETT et TELLER. Leur examen montre l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction de la température  $\theta_1$ .

- Pour une même température  $\theta_2$ , les quantités d'ammoniac adsorbé diminuent lorsque la température de déshydratation  $\theta_1$  croît.

- La comparaison des quantités adsorbées sous une pression de 400 millimètres de mercure avec la teneur en hydroxyles superficiels montre l'importance du degré d'hydratation de la surface (figure 9).

- Pour une même température de déshydratation  $\theta_1$ , les quantités d'ammoniac adsorbé diminuent lorsque la température d'adsorption  $\theta_2$  augmente ainsi qu'on le vérifie sur la figure 10 où sont représentées les isothermes obtenues avec la silice D déshydratée à 400 °C.



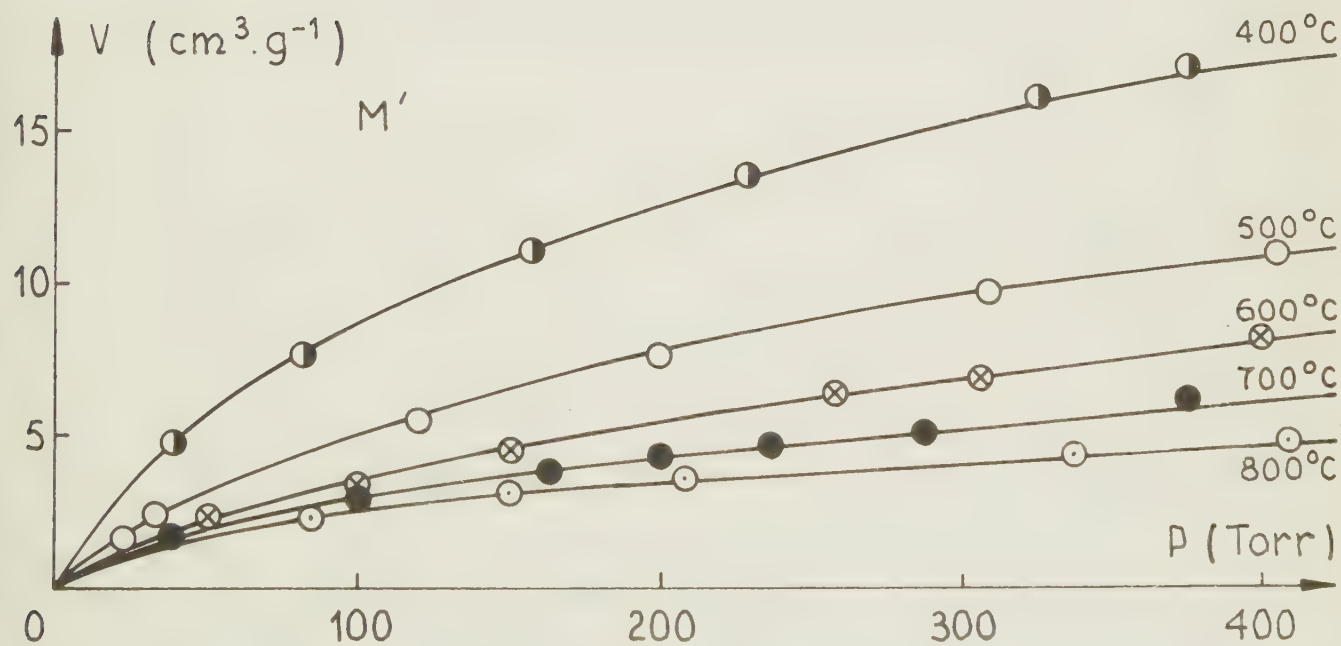
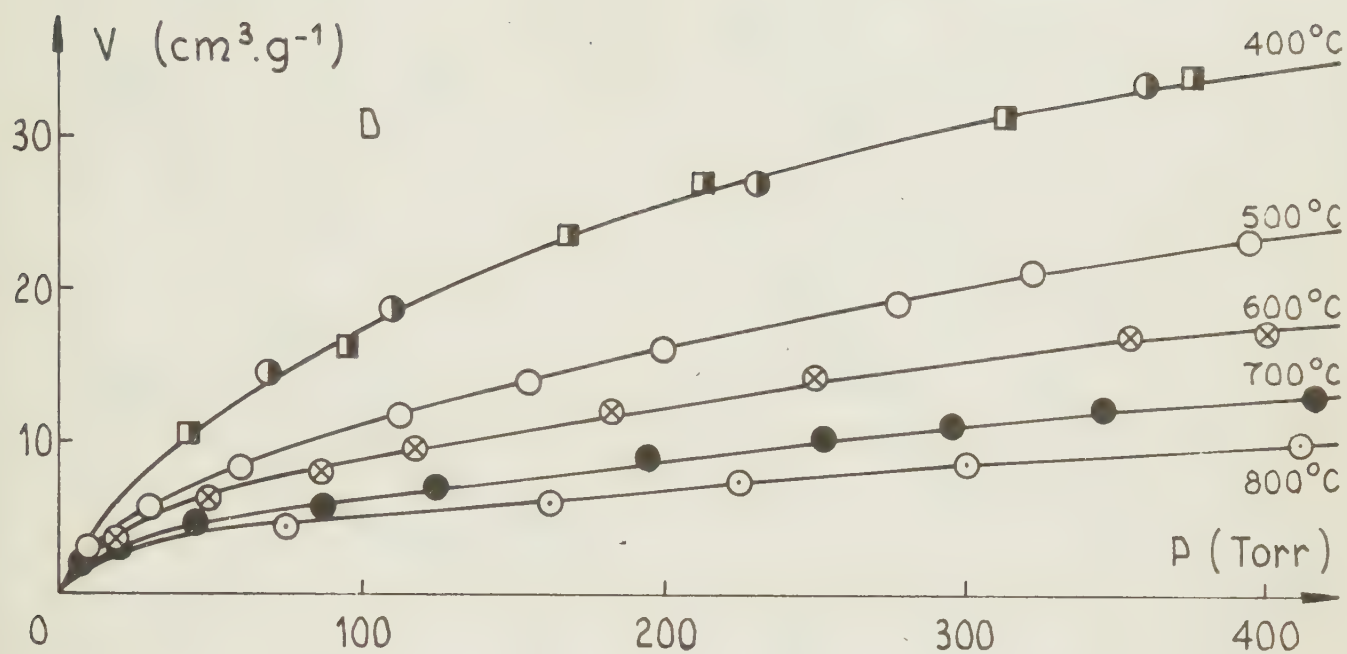


FIGURE 8 : Isothermes d'adsorption de l'ammoniac à 150 °C sur les silices D et M' déshydratées à différentes températures.





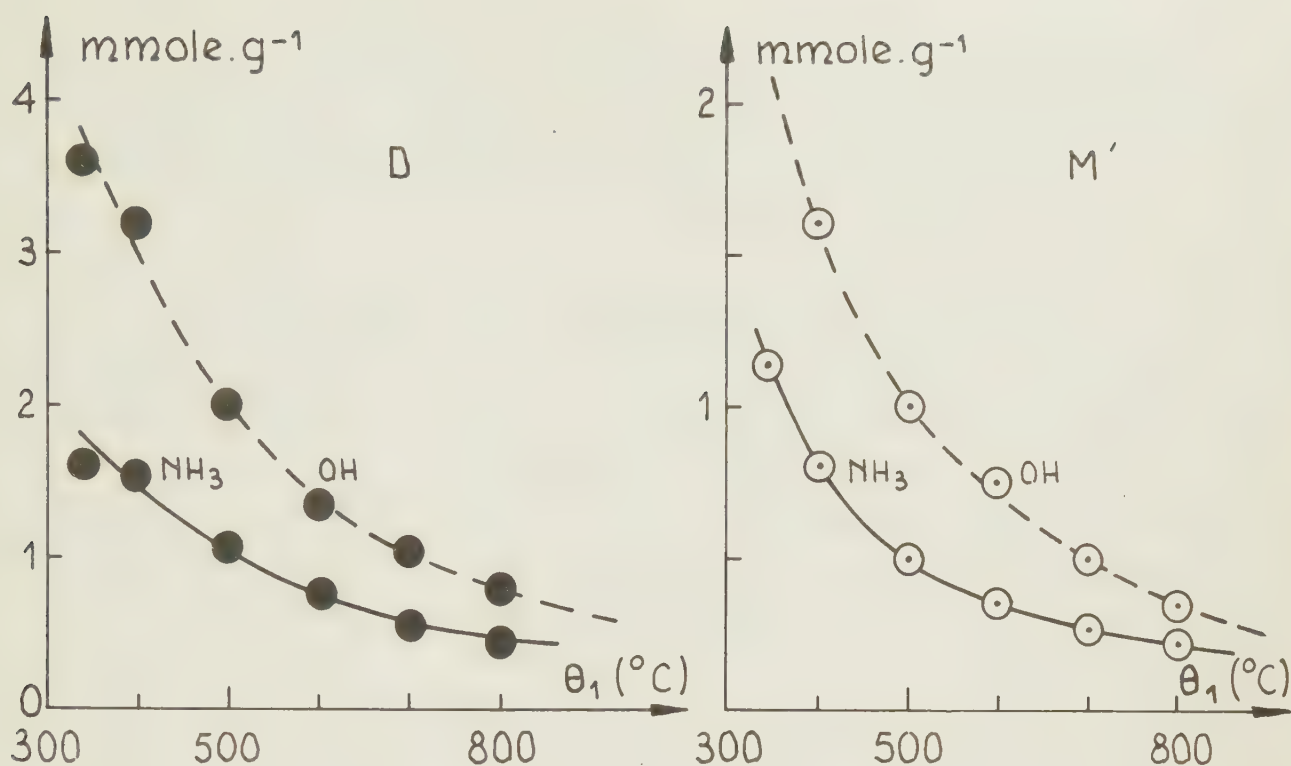


FIGURE 9 : Comparaison de la teneur en hydroxyles superficiels des silices D et M' et des quantités d'ammoniac fixé sous une pression de 400 torr.

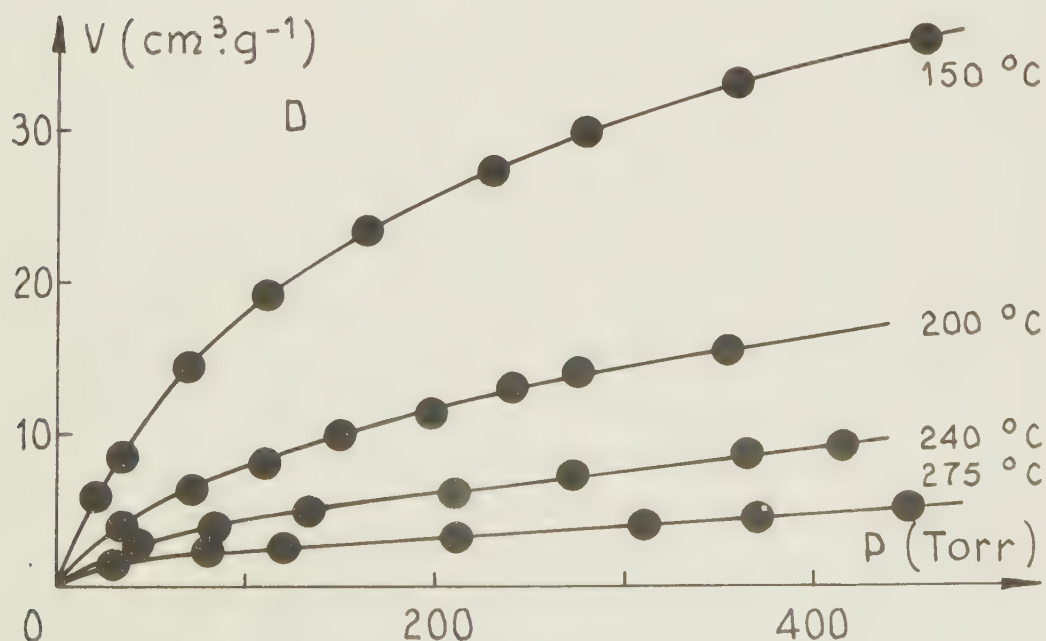


FIGURE 10 : Isothermes d'adsorption de l'ammoniac à différentes températures sur la silice D déshydratée à 400 °C.



- La fixation de l'ammoniac sur des échantillons déshydratés à des températures  $\theta_1$  inférieures à 500 °C provoque parfois un dégagement d'eau qui se condense dans les parties froides de l'appareil. Ce dégagement est d'autant plus abondant que l'écart entre  $\theta_1$  et  $\theta_2$  est plus faible.

Une certaine quantité d'ammoniac reste irréversiblement fixée sur les silices poreuses D et M'. Les valeurs mesurées à 275 °C, consignées dans le tableau VI sont très faibles, comprises entre 50 et 140 micromoles par gramme et comparables à celles mesurées par BARTH et BALLOU (11) sur une silice industrielle, dans des conditions opératoires analogues. L'ammoniac irréversiblement fixé ne s'élimine qu'à plus haute température, ce qui traduit la présence de sites d'adsorption relativement énergétique.

T A B L E A U VI

Quantités d'ammoniac irréversiblement adsorbé sur  
les silices D et M' (m.mole g<sup>-1</sup>)

| Echantillons | $\theta_1$ (°C) | $\theta_2$ (°C) | n(NH <sub>3</sub> ) <sub>irr.</sub> restant fixé à |      |      |
|--------------|-----------------|-----------------|----------------------------------------------------|------|------|
|              |                 |                 | 275°                                               | 450° | 600° |
| D            | 400             | 275             | 80                                                 | 15   | ~ 0  |
|              | 500             | 275             | 120                                                | 70   | 30   |
|              | 600             | 275             | 140                                                | 80   | 60   |
| M'           | 400             | 275             | 50                                                 | 10   | ~ 0  |
|              | 500             | 275             | 50                                                 | 20   | ~ 0  |
|              | 600             | 275             | 60                                                 | 30   | ~ 10 |



En résumé, les premiers résultats obtenus confirment l'existence de deux modes de fixation de la molécule d'ammoniac sur les silices poreuses, l'un réversible, l'autre irréversible. A ces deux modes de fixation doivent vraisemblablement correspondre des types de sites différents.

Pour étudier cette adsorption par sites, il nous a paru judicieux d'opérer à des températures comprises entre 150 et 400 °C afin d'éviter l'adsorption purement physique. Dans ces conditions, il est possible de comparer les quantités de gaz fixé aux nombres de groupements superficiels dosés.

L'étude de l'adsorption réversible et irréversible a été poursuivie en examinant l'influence de divers paramètres concernant :

- l'état du gel : teneur en impuretés minérales, température de déshydratation, texture,
- les conditions opératoires : température d'adsorption et de désorption, pression.

Cette étude a été complétée par des mesures calorimétriques directes des énergies de fixation de l'ammoniac à 30 et à 150 °C, ce qui permet de distinguer les quantités de chaleur correspondant à l'adsorption réversible et irréversible.

Les résultats de l'étude volumétrique et calorimétrique sont présentés dans les chapitres IV et V.

L'étude préliminaire nous a également permis de constater qu'un dégagement d'eau accompagne parfois la fixation de l'ammoniac. Bien que signalé par d'autres chercheurs (64), l'origine et le mécanisme de ce phénomène ne semblent pas avoir été étudiés. Il nous a donc paru intéressant d'entreprendre des recherches complémentaires, dont l'exposé fera l'objet de la troisième partie de ce mémoire.



## C H A P I T R E    IV

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

### ETUDE VOLUMETRIQUE DE L'ADSORPTION IRREVERSIBLE ET REVERSIBLE

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

#### A - ADSORPTION IRREVERSIBLE

##### a) Influence de la nature et du traitement du gel

La bibliographie met en relief l'importance des deux paramètres suivants :

- teneur en aluminium, dont la présence crée des sites acides de BRONSTED et de LEWIS qui chimisorberaient l'ammoniac,
- température de déshydratation, dont dépend le nombre et la nature des sites superficiels.

##### 1 - Influence de la teneur en aluminium

Pour évaluer l'importance de la présence d'aluminium, nous avons tout d'abord comparé les quantités d'ammoniac irréversiblement fixé sur la silice D avant et après lavage à l'acide chlorhydrique. Des rinçages à l'eau bidistillée abaissent la teneur en chlore dans l'échantillon purifié à environ 4 micromoles par gramme, valeur suffisamment faible pour ne pas perturber la fixation de l'ammoniac. Les résultats (tableau VII) montrent que l'élimination de l'aluminium entraîne une diminution de 40 % de la quantité d'ammoniac fixé.





T A B L E A U VII

Comparaison des quantités d'ammoniac irréversiblement fixé  
sur les silices poreuses D et D purifiée

| Conditions opératoires |                     | NH <sub>3</sub> fixé (μ mole g <sup>-1</sup> ) |                  |
|------------------------|---------------------|------------------------------------------------|------------------|
| θ <sub>1</sub> (°C)    | θ <sub>2</sub> (°C) | avant traitement                               | après traitement |
| 400                    | 200                 | 110                                            | 70               |
| 600                    | 200                 | 150                                            | 105              |

T A B L E A U VIII

Influence de la teneur en aluminium sur les quantités  
d'ammoniac irréversiblement fixé

| Echantillons | θ <sub>1</sub><br>(°C) | θ <sub>2</sub><br>(°C) | Aluminium             |                       | n(NH <sub>3</sub> ) <sub>irr.</sub> |                       |
|--------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------|
|              |                        |                        | μmole g <sup>-1</sup> | μmole m <sup>-2</sup> | μmole g <sup>-1</sup>               | μmole m <sup>-2</sup> |
| SE           | 400                    | 150                    | < 2                   | < 0,004               | 80                                  | 0,17                  |
|              | 600                    | 150<br>200             |                       | < 0,004               | 140<br>90                           | 0,32<br>0,19          |
| M'           | 400                    | 150<br>200             | 39                    | 0,12                  | 80<br>60                            | 0,24<br>0,18          |
|              | 600                    | 150<br>200             |                       | 0,14                  | 95<br>70                            | 0,36<br>0,25          |
| D            | 400                    | 150<br>200             | 69                    | 0,09                  | 185<br>110                          | 0,24<br>0,15          |
|              | 600                    | 150<br>200             |                       | 0,11                  | 200<br>150                          | 0,31<br>0,23          |
| SA           | 400                    | 150<br>200             | 170                   | 0,27                  | 250<br>240                          | 0,42<br>0,39          |
|              | 600                    | 150<br>200             |                       | 0,29                  | 270<br>250                          | 0,45<br>0,42          |



Le lavage à l'acide chlorhydrique modifiant la texture et le nombre des groupements superficiels des échantillons, il nous a paru préférable d'étudier la variation des quantités d'ammoniac irréversiblement fixé sur SE, M', D et SA, en fonction de la teneur en aluminium. Les résultats, groupés dans le tableau VIII montrent que :

- la silice SE exempte d'impuretés minérales retient par unité de surface sensiblement les mêmes quantités d'ammoniac que les silices industrielles.

- les quantités irréversiblement fixées sur les silices D et M' sont deux à trois fois supérieures à celles que l'on peut imputer à la présence d'aluminium, même en admettant que tous les atomes soient superficiels.

Il apparaît donc que contrairement aux conclusions de certains auteurs (10, 13, 52), l'adsorption irréversible n'est pas uniquement due à la présence d'aluminium.

*Remarque : Pour la suite de ce travail, il nous a paru intéressant d'évaluer le nombre d'atomes d'aluminium accessibles à l'ammoniac à partir du nombre d'atomes de silicium superficiels. On suppose que l'échantillon est homogène, et que la présence d'aluminium en faible quantité ne perturbe pas la structure du gel. Bien que les xérogels soient souvent considérés comme des solides amorphes, divers auteurs (65, 66, 67) admettent que la surface des silices ayant subi un frittage modéré présente un arrangement comparable à celui de la  $\beta$ cristobalite et de la  $\beta$ tridymite. Il y aurait alors 4,6 silicium par  $100 \text{ \AA}^2$ . C'est à partir de ces données que l'on a calculé le nombre d'aluminium accessibles du tableau IX.*

T A B L E A U IX

| Echantillons | Al<br>$\mu\text{mole g}^{-1}$ | % $\frac{\text{Al}}{\text{Si}}$ | Al ( $\mu\text{mole g}^{-1}$ ) accessible à |                                         |
|--------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------|
|              |                               |                                 | $\theta_1 = 400 \text{ }^\circ\text{C}$     | $\theta_1 = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| M'           | 39                            | 0,23 %                          | 6                                           | 5                                       |
| D            | 69                            | 0,43 %                          | 24                                          | 21                                      |
| SA           | 170                           | 1,03 %                          | 49                                          | 47                                      |



L'adsorption irréversible ne pouvant être que partiellement imputée à la présence d'aluminium, il existe nécessairement des sites propres aux silices pures. Dans la suite de ce travail, nous avons tenté de distinguer ces deux formes d'adsorption irréversible, en comparant le comportement de l'échantillon SE avec celui des échantillons M', D et SA.

## 2 - Influence de la température de déshydratation $\theta_1$

Les quantités  $n(\text{NH}_3)_{\text{irr.}}$  d'ammoniac irréversiblement fixé à 150 ou 200 °C sur les échantillons SE, M', D et SA déshydratés à différentes températures sont consignées dans le tableau X. La figure 11 illustre les résultats obtenus à 150 °C.

T A B L E A U X

Quantités d'ammoniac irréversiblement fixé ( $\mu\text{mole g}^{-1}$ ) à des températures  $\theta_2 = 150$  et 200 °C sur les échantillons SE, M', D et SA déshydratés à différentes températures  $\theta_1$

| Echantillons | (°C) $\theta_1$<br>$\theta_2$ (°C) | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
|--------------|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| SE           | 150                                | 80  | 120 | 140 | 130 | 120 |
| M'           | 150                                | 80  | 110 | 95  | 70  | 50  |
|              | 200                                | 60  | 80  | 70  | 50  | -   |
| D            | 150                                | 185 | 220 | 200 | 145 | 120 |
|              | 200                                | 110 | 150 | 150 | 100 | -   |
| SA           | 150                                | 250 | 260 | 270 | 260 | 260 |



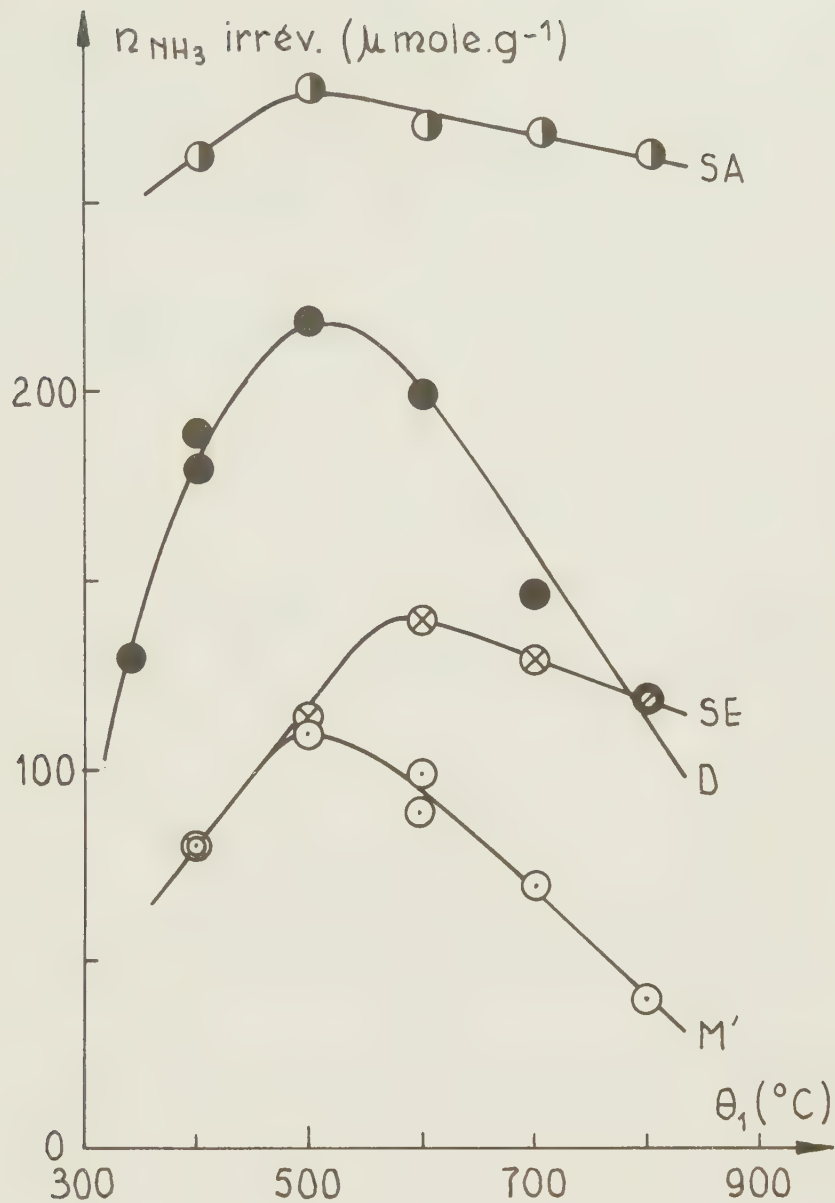


FIGURE 11 : Variation des quantités d'ammoniac irréversiblement fixé à  $\theta_2 = 150^\circ\text{C}$  en fonction de la température de déshydratation  $\theta_1$

Les quantités  $n(\text{NH}_3)_{\text{irr.}}$  augmentent d'abord régulièrement avec  $\theta_1$ , passent par un maximum pour des températures de l'ordre de 500, 600 °C puis décroissent ensuite ; cette décroissance est beaucoup plus rapide sur les silices M' et D que sur la silice SE. Les résultats sont analogues pour  $\theta_2 = 200^\circ\text{C}$ . Le frittage qui se produit au-dessus de 500 °C dans les silices industrielles entraînerait une baisse du nombre des sites d'adsorption irréversible.





Sur la silice-alumine SA, les variations relatives de  $n$  sont beaucoup plus faibles, mais on observe également un maximum pour une température  $\theta_1$  voisine de 500 °C, puis une décroissance lente comme pour la silice SE. La diminution rapide du nombre de sites de LEWIS qui se produit généralement dans les silice-alumines déshydratées à des températures supérieures à 600 °C (68) ne semble pas modifier notablement les quantités irréversiblement fixées sur SA.

Les variations des quantités d'ammoniac chimisorbé en fonction de la température de déshydratation ne permettent pas d'expliquer cette chimisorption par une fixation sur les hydroxyles.

b) Influence des conditions opératoires : température d'adsorption

Dans le domaine exploré (150, 300 °C) l'influence de la température d'adsorption  $\theta_2$  paraît moins nette que celle de  $\theta_1$ , température de déshydratation. Les résultats concernant les deux silices D et M' sont consignés dans le tableau XI.

T A B L E A U    X I

Quantités d'ammoniac irréversiblement fixé ( $\mu\text{mole g}^{-1}$ )  
pour différentes températures d'adsorption  $\theta_2$

| Echantillons | (°C) $\theta_2$<br>$\theta_1$ (°C) | 150 | 200 | 240 | 300 |
|--------------|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Silice D     | 400                                | 185 | 110 | 90  | 70  |
|              | 500                                | 220 | 150 | 120 | 110 |
|              | 600                                | 200 | 150 | 140 | 130 |
| Silice M'    | 400                                | 80  | 60  | 50  | 45  |
|              | 500                                | 110 | 80  | 65  | 40  |
|              | 600                                | 95  | 70  | 60  | 55  |



$n$  diminue lorsque  $\theta_2$  augmente et tend vers  $\theta_1$ . A la limite, pour des températures d'adsorption et de déshydratation égales ( $\theta_1 = \theta_2$ ),  $n(\text{NH}_3)_{\text{irr.}}$  est nul ou très faible, ainsi qu'il ressort de l'examen du tableau XII concernant la silice D qui fixe normalement le plus d'ammoniac.

La diminution progressive de  $n$  lorsque l'écart entre  $\theta_1$  et  $\theta_2$  décroît semble en relation avec le dégagement d'eau qui accompagne la fixation du réactif. La présence d'eau entraînerait la disparition des sites d'adsorption irréversible présents sur les silices poreuses.

T A B L E A U    XII

Quantités d'ammoniac irréversiblement fixé sur la silice D pour une même température d'adsorption et de déshydratation

| $\theta_1 = \theta_2$ (°C) | $\text{NH}_3$ ( $\mu\text{mole g}^{-1}$ ) |
|----------------------------|-------------------------------------------|
| 140                        | $\sim 10$                                 |
| 230                        | 20                                        |
| 320                        | 30                                        |
| 400                        | 40                                        |

c) Etude de la désorption

Les essais préliminaires ont montré qu'une partie de l'ammoniac fixé sur les silices D et M' à des températures comprises entre 150 et 300 °C n'est pas complètement désorbée au cours d'un chauffage à 450 °C. On pourrait penser que l'ammoniac ainsi retenu est celui qui est chimisorbé sur des sites dus à la présence d'aluminium. Pour contrôler cette hypothèse, nous avons comparé les quantités fixées sur les silices SE et D après chauffage à des températures  $\theta_3 = 450$  °C et  $\theta_3 = 600$  °C. (Tableaux XIII et XIV).

- Sur la silice SE exempte d'aluminium, le nombre de sites qui retiennent l'ammoniac à 450 et à 600 °C est comparable à celui de la silice D.

- Plus l'échantillon a été déshydraté à haute température, plus il fixe énergiquement l'ammoniac.



T A B L E A U XIII

Quantités d'ammoniac fixé sur la silice SE aux températures  $\theta_3$

| $\theta_1$<br>(°C) | $\theta_2$<br>(°C) | $n(\text{NH}_3)_{\text{irr.}}$ ( $\mu\text{mole g}^{-1}$ ) |                  |                  |                  |
|--------------------|--------------------|------------------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
|                    |                    | $\theta_3 = 150$                                           | $\theta_3 = 300$ | $\theta_3 = 450$ | $\theta_3 = 600$ |
| 400                | 150                | 80                                                         | 10               | 0                |                  |
| 500                | 150                | 120                                                        | 65               | 15               | 0                |
| 600                | 150                | 140                                                        | 75               | 45               | 20               |
| 700                | 150                | 130                                                        | 110              | 80               | 40               |

T A B L E A U XIV

Quantités d'ammoniac fixé sur la silice D aux températures  $\theta_3$

| $\theta_1$<br>(°C) | $\theta_2$<br>(°C) | $n(\text{NH}_3)_{\text{irr.}}$ ( $\mu\text{mole g}^{-1}$ ) |                  |                  |
|--------------------|--------------------|------------------------------------------------------------|------------------|------------------|
|                    |                    | $\theta_3 = \theta_2$                                      | $\theta_3 = 450$ | $\theta_3 = 600$ |
| 400                | 150                | 185                                                        | 15               | 0                |
|                    | 200                | 110                                                        | 20               | 0                |
|                    | 300                | 70                                                         | 10               | 0                |
| 500                | 150                | 220                                                        | 80               | 20               |
|                    | 200                | 150                                                        | 60               | 10               |
|                    | 300                | 110                                                        | 70               | 15               |
| 600                | 150                | 200                                                        | 100              | 50               |
|                    | 200                | 150                                                        | 80               | 50               |
|                    | 300                | 130                                                        | 60               | 50               |
| 700                | 150                | 145                                                        | 50               | 20               |
|                    | 200                | 100                                                        | 40               | 20               |



De ce travail, il ressort qu'une adsorption irréversible est observée sur les échantillons contenant ou non des traces d'aluminium. La seule présence de cet élément ne permet pas de rendre compte de la chimisorption de l'ammoniac sur les silices poreuses.

Il n'existe pas de corrélation entre la variation du nombre des hydroxyles superficiels et celle des quantités d'ammoniac fixé. Les hydroxyles ne constituent donc pas des sites de chimisorption.

Le nombre des sites de fixation irréversible croît d'abord en fonction de la température de déshydratation, passe par un maximum pour les gels déshydratés à 500, 600 °C, puis décroît ensuite régulièrement. La variation du nombre des "doubles ponts oxygène" étant similaire (figure 6), nous avons comparé ces deux quantités.

#### B - RAPPORT ENTRE LES QUANTITES D'AMMONIAC IRREVERSIBLEMENT FIXE ET LE NOMBRE DE "DOUBLES PONTS OXYGENE"

L'hypothèse selon laquelle les "doubles ponts oxygène" seraient sites de chimisorption semble en accord avec les résultats de PERI (69) qui étudie par spectrophotométrie infrarouge la fixation irréversible de l'ammoniac sur un aérogel très pur. Sur un échantillon déshydraté à 800 °C puis deutéré par D<sub>2</sub> subsistent principalement des groupes Si-OD, des "doubles ponts" ainsi qu'un petit nombre d'hydroxyles libres. L'adsorption de faibles incréments d'ammoniac entraîne la formation de deux bandes de vibration de la liaison Si-NH<sub>2</sub> et une augmentation de l'intensité de la bande de vibration des hydroxyles. Les bandes correspondant aux fréquences de vibration du groupe -NH<sub>2</sub> disparaissent progressivement au cours d'un chauffage sous vide. Ces observations conduisent PERI à proposer le schéma suivant, qui suppose une ouverture des "doubles ponts" sous l'action de l'ammoniac et la création de groupes hydroxyles :







Cependant l'interprétation de ces résultats peut être discutée ; l'augmentation d'intensité de la bande de vibration des hydroxyles pourrait s'expliquer également par l'échange des protons de la molécule d'ammoniac avec les atomes de deutérium des groupes Si-OD, échange observé précédemment par CANT et LITTLE (52). Les résultats de PERI ne permettent pas de conclure de façon certaine à une ouverture des "doubles ponts" sous l'action de l'ammoniac. Ils montrent l'existence d'une chimisorption du réactif sous forme de groupements  $\text{-NH}_2$ , observation en accord avec les travaux de FINK, DUNKEN et CAMARA (70). Par ailleurs, ABRAMS et SUTHERLAND (71) ont également avancé l'hypothèse de la formation de groupes  $\text{-OH}$  et de groupes  $\text{-NH}_2$ , en examinant sur des spectres infrarouge les différences d'intensités transmises par des silices ayant ou non fixées de l'ammoniac.

En raison des difficultés rencontrées au cours de l'étude spectroscopique qui ne conduit pas à des résultats quantitatifs, il nous a paru intéressant de comparer directement les quantités  $n(\text{NH}_3)_{\text{irr.}}$  d'ammoniac irréversiblement fixé et le nombre N de "doubles ponts" précédemment dosés. Les résultats relatifs aux silices D, M', SE sont groupés dans le tableau XV et sur la figure 12.

- Pour la silice SE, exempte d'impuretés minérales, le rapport  $n(\text{NH}_3)_{\text{irr.}}/\text{N}_{\text{D.P.}}$ , déterminé à 150 °C, est de l'ordre de 17 %. Il est pratiquement indépendant de la température de déshydratation  $\theta_1$ .

- Pour les silices industrielles déshydratées à des températures  $\theta_1$  inférieures à 600 °C, le rapport  $n(\text{NH}_3)_{\text{irr.}}/\text{N}_{\text{D.P.}}$  reste sensiblement le même que pour la silice SE. Il décroît ensuite, plus rapidement pour la silice M' que pour la silice D, lorsque  $\theta_1$  croît de 600 à 800 °C.

La constante du rapport  $n(\text{NH}_3)/\text{N}_{\text{D.P.}}$  observée pour les trois échantillons déshydratés à des températures inférieures à 600 °C semble indiquer que la fixation irréversible de l'ammoniac est principalement due à la présence de "doubles ponts" ; elle serait relativement peu influencée par la présence d'atomes d'aluminium, dont le pourcentage est faible par rapport à celui des "doubles ponts" présents.



TABLEAU XV

Rapport entre les quantités d'ammoniac irréversiblement fixé à 150 °C  
et le nombre de "doubles ponts oxygène"

| Echantillons | $\theta_1$ (°C)                                  | 300  | 400  | 500  | 600  | 700  | 800  |
|--------------|--------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| D            | $n(\text{NH}_3)$<br>( $\mu\text{mole.g}^{-1}$ )  | 90   | 185  | 220  | 240  | 145  | 120  |
|              | $N_{\text{D.P.}}$<br>( $\mu\text{mole.g}^{-1}$ ) | 550  | 1050 | 1180 | 1100 | 950  | 800  |
|              | $n(\text{NH}_3)/N_{\text{D.P.}}$<br>(%)          | 16,5 | 17,6 | 18,6 | 18,2 | 15,3 | 15,0 |
| M'           | $n(\text{NH}_3)$<br>( $\mu\text{mole.g}^{-1}$ )  | -    | 80   | 110  | 95   | 70   | 50   |
|              | $N_{\text{D.P.}}$<br>( $\mu\text{mole.g}^{-1}$ ) | 250  | 430  | 600  | 650  | 540  | 420  |
|              | $n(\text{NH}_3)/N_{\text{D.P.}}$<br>(%)          | -    | 18,6 | 18,4 | 14,6 | 13,0 | 12,0 |
| SE           | $n(\text{NH}_3)$<br>( $\mu\text{mole.g}^{-1}$ )  | -    | 80   | 120  | 140  | 130  | 120  |
|              | $N_{\text{D.P.}}$<br>( $\mu\text{mole.g}^{-1}$ ) | -    | 500  | 700  | 800  | 770  | 720  |
|              | $n(\text{NH}_3)/N_{\text{D.P.}}$<br>(%)          | -    | 16,0 | 17,1 | 17,5 | 16,9 | 16,7 |



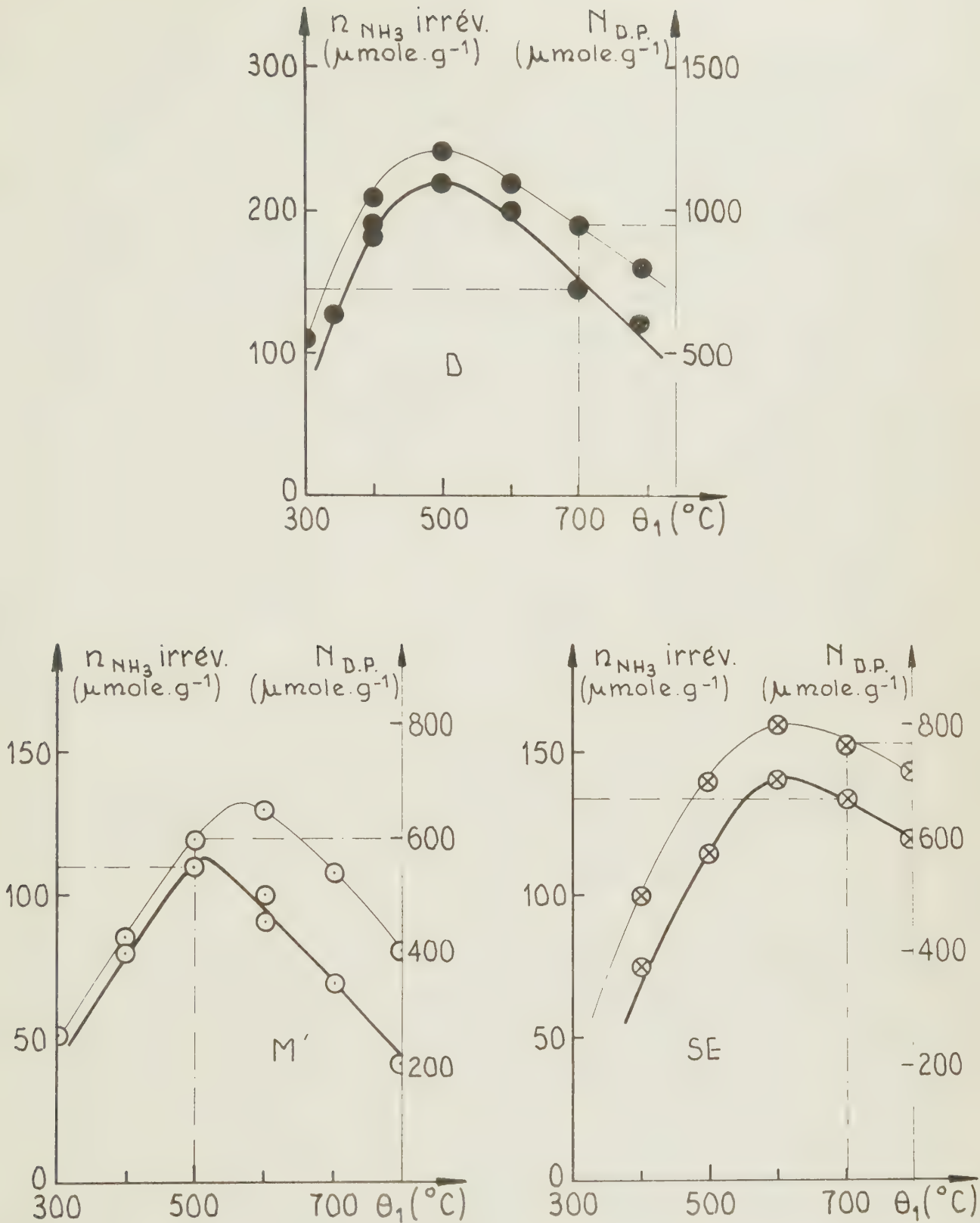


FIGURE 12 : Comparaison du nombre des "doubles ponts" et des quantités d'ammoniac chimisorbé à 150  $^{\circ}\text{C}$  en fonction de la température de déshydratation.



La diminution rapide des quantités d'ammoniac irréversiblement adsorbé se produit principalement dans les silices industrielles déshydratées à des températures où débute habituellement le frittage. En conséquence, elle pourrait résulter d'un blocage des "doubles ponts" par des impuretés minérales provenant de la masse du gel. De telles migrations ont été observées précédemment dans les verres de silice chauffés à des températures supérieures à 500 °C (72). La présence de cations basiques superficiels n'empêcherait pas la chimisorption des molécules d'eau sur les "doubles ponts" lors du dosage de ceux-ci ; elle générerait la fixation d'un réactif basique comme l'ammoniac, ce qui rendrait compte de la diminution du rapport  $n(\text{NH}_3)/N_{\text{D.P.}}$ . En accord avec cette hypothèse, on constate que la silice M' pour laquelle la diminution des quantités chimisorbées est la plus marquée, est légèrement plus riche en cations alcalins et alcalino-terreux que la silice D, ainsi que le montre les résultats de l'analyse chimique:

|                                                                                            | Silice D                                             |                                                                                            | Silice M'                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| $\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}^+ \\ \text{K}^+ \\ \text{Ca}^{2+} \end{array} \right.$ | $174 \cdot 10^{-6} \text{ ion g}^{-1}$<br>2 "<br>3 " | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}^+ \\ \text{K}^+ \\ \text{Ca}^{2+} \end{array} \right.$ | $220 \cdot 10^{-6} \text{ ion g}^{-1}$<br>$\sim 0$<br>14 " |

Les résultats précédents montrent que, pour une température d'adsorption déterminée,  $\theta_2 = 150$  °C, et en l'absence d'impuretés minérales, un "double pont" sur cinq serait susceptible de retenir l'ammoniac.

Par ailleurs, pour un état de surface défini, les quantités irréversiblement adsorbées diminuent lorsque la température d'adsorption  $\theta_2$  croît de 150 à 400 °C. Il en résulte que le rapport  $n(\text{NH}_3)_{\text{irr.}}/N_{\text{D.P.}}$  diminue lorsque  $\theta_2$  augmente ; voisin de 17 % à 150 °C, il est égal à 12 % à 200 °C et tend vers 0 à 400 °C.

Ainsi, tous les "doubles ponts" ne s'ouvrent pas sous l'action de l'ammoniac ; la proportion de ceux qui réagissent est d'autant plus grande que la température d'adsorption est plus basse.

En résumé, le rapport  $n(\text{NH}_3)_{\text{irr.}}/N_{\text{D.P.}}$  dépend des conditions opératoires. Pour une température d'adsorption déterminée, une proportion constante de "doubles ponts" réagit avec l'ammoniac, ce qui indique que ces deux paramètres sont liés.





L'ouverture des "doubles ponts" sous l'action de l'ammoniac, qui pourrait se représenter par le schéma (A) est analogue à celle que l'on observe avec d'autres réactifs polaires : chlorure d'hydrogène (73), méthanol (14), eau (35, 36, 38). Seule l'action de l'eau conduit à une réaction totale.

L'ensemble de ces constatations rend compte du rôle important attribué aux "doubles ponts" en catalyse.

## C - ETUDE DE L'ADSORPTION SUR UN ECHANTILLON DESHYDROXYLE

### a) Position du problème

Si les "doubles ponts" sont des sites d'adsorption irréversible de l'ammoniac, les hydroxyles pourraient être des sites d'adsorption réversible. La comparaison des capacités d'adsorption d'un échantillon hydroxylé et déshydroxylé devrait permettre de contrôler cette hypothèse. Aussi est-il intéressant d'examiner l'adsorption de l'ammoniac sur des silices dont les hydroxyles sont bloqués chimiquement.

La méthylation, parfois employée, est à exclure : la réaction d'estérification des groupes hydroxyles s'accompagne d'une ouverture des "doubles ponts", qui entraîne une régénération partielle des hydroxyles superficiels (14).

L'action des composés halogénés, fluor, chlore, chlorure de thionyle, paraît plus sélective, puisque selon certains auteurs (59, 69, 74), 80 à 90 % des hydroxyles seraient remplacés par des atomes de chlore ou de fluor. La participation des "doubles ponts oxygène" à la réaction reste, cependant, controversée (75).

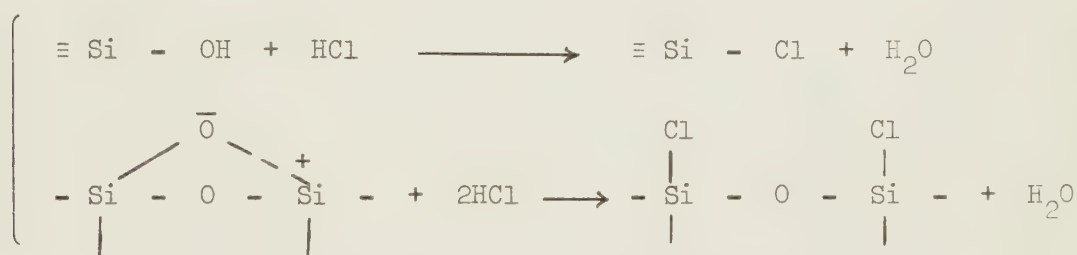
FOLMAN (59) et PERI (69), examinant les spectres infrarouge de silices chlorées sur lesquelles ils adsorbent  $\text{NH}_3$ , observent les bandes de vibration de l'ion  $\text{NH}_4^+$  et du groupement  $-\text{NH}_2$ . Ils proposent les schémas réactionnels suivants:





Alors que le chlorure d'ammonium se décompose et s'élimine au cours d'un chauffage sous vide à une température de 400 à 600 °C, les liaisons Si - NH<sub>2</sub> sont stables.

Pour procéder à une étude quantitative, il semblait nécessaire d'éliminer le chlore avant de fixer de l'ammoniac. L'étude de l'action du chlorure d'hydrogène sur les silices poreuses, poursuivie au laboratoire par HATIER (73) a permis la mise au point d'une technique de déshydroxylation. L'acide chlorhydrique anhydre réagit sur les hydroxyles et sur les "doubles ponts" selon les schémas réactionnels suivants :



Lorsque la réaction est terminée, un courant d'oxygène permet de chasser les atomes de chlore fixés.

#### b) Mode opératoire

De l'acide chlorhydrique anhydre est admis à circuler pendant 72 h. sur 2 à 3 grammes de silice préalablement déshydratée à 800 °C puis refroidie à 600 °C, tandis que l'eau dégagée est condensée dans un réfrigérant à - 78 °C. La cellule de réaction, portée à 800 °C, est balayée pendant trois jours par un courant d'oxygène RP ; l'excès d'oxygène est éliminé par pompage. Un dosage montre que la teneur en chlore des échantillons serait inférieure à 200 ppm par gramme de silice.

Sur les échantillons ainsi traités, on étudie l'adsorption réversible et irréversible de l'ammoniac ; un incrément de gaz est admis sur l'échantillon maintenu à 150 °C ; après 24 heures de contact, on note la pression d'équilibre, on condense l'ammoniac désorbé dont le volume est mesuré après détente on adsorbe le gaz désorbé, puis un nouvel incrément d'ammoniac est mis au contact de l'échantillon.



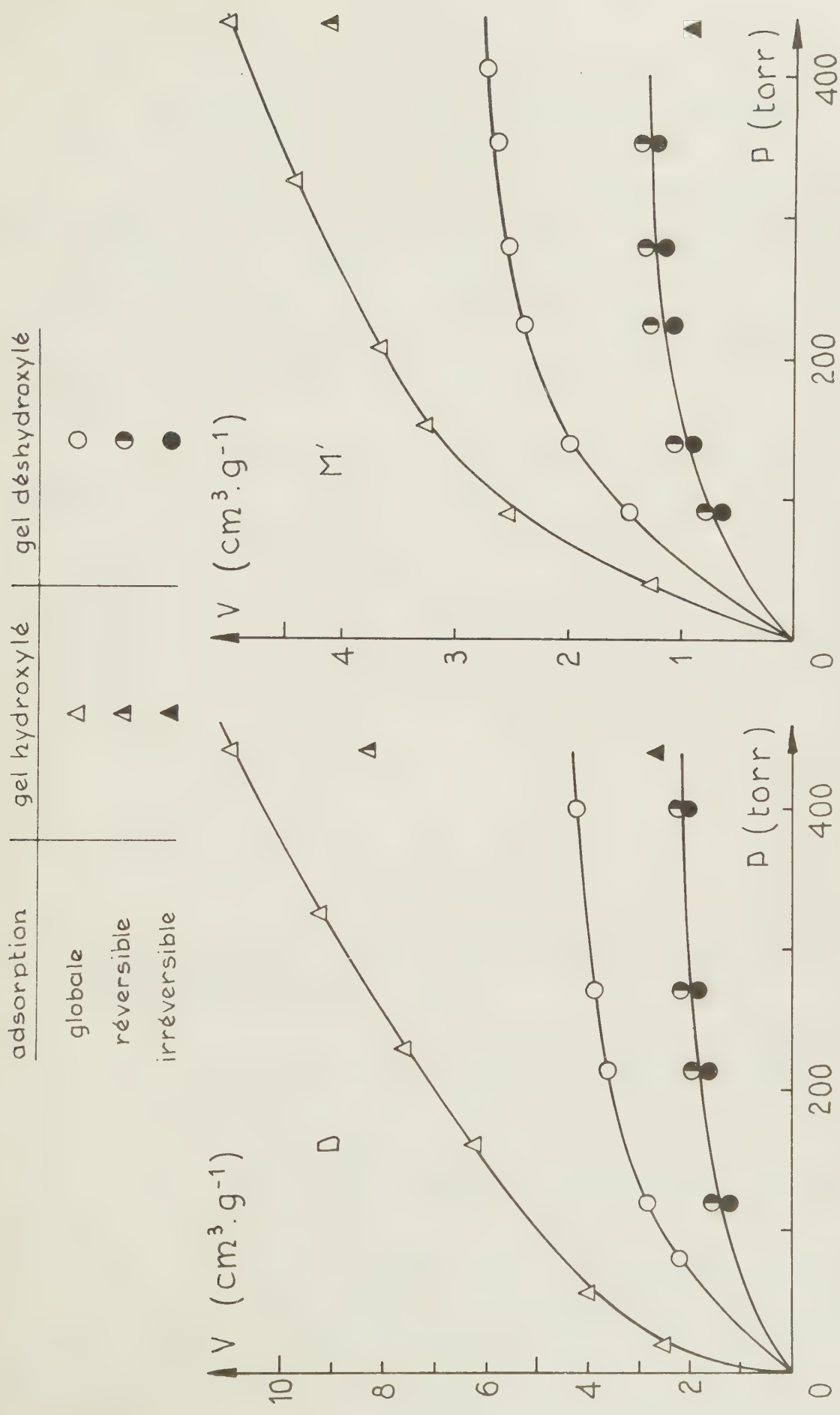


FIGURE 13 : Isothermes d'adsorption de l'ammoniac à  $150^\circ\text{C}$  sur les silices D et M' hydroxylées et déshydroxylées.

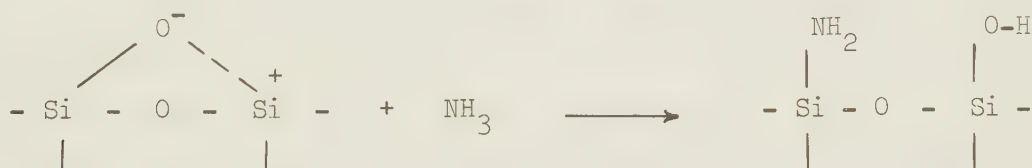


### c) Résultats

Les résultats de cette étude, effectuée sur les deux silices poreuses D et M' sont représentés sur la figure 13.

On observe que les volumes globaux d'ammoniac adsorbé sur les échantillons déshydroxylés sont nettement plus faibles que ceux fixés sur les échantillons hydroxylés. Les quantités chimisorbées sont analogues, bien que le nombre de "doubles ponts" présents sur les échantillons déshydroxylés puisse être légèrement supérieur. Les différences constatées dans l'adsorption globale sont donc uniquement dues à l'adsorption réversible, ce qui confirme bien le rôle des hydroxyles.

Il apparaît que les quantités d'ammoniac fixé réversiblement et irréversiblement sur les échantillons déshydroxylés sont égales. La mise en évidence d'une fixation réversible implique la création de nouveaux groupes silanols. Par ailleurs, l'égalité des quantités fixées réversiblement et irréversiblement entraîne qu'il se forme autant d'hydroxyles qu'il se chimisorbe de molécules d'ammoniac. Ces résultats sont en bon accord avec l'hypothèse d'une ouverture des "doubles ponts oxygène", dans laquelle se forment des hydroxyles, sites d'adsorption réversible, ce qui correspond au schéma suivant :



### D - ADSORPTION REVERSIBLE : RAPPORT ENTRE LE NOMBRE DE MOLECULES D'AMMONIAC ET LE NOMBRE D'HYDROXYLES SUPERFICIELS

Les résultats précédents suggèrent de comparer le nombre d'hydroxyles superficiels  $N_{(\text{OH})_s}$  au nombre de molécules d'ammoniac réversiblement adsorbées  $n_{(\text{NH}_3)_{\text{rév.}}}$ . Or deux types d'hydroxyles peuvent être sites d'adsorption :

- ceux présents après déshydratation de l'échantillon à la température  $\theta_1$ .

- ceux provenant de l'ouverture des "doubles ponts" sous l'action de l'ammoniac ; l'étude conduite sur des gels déshydroxylés nous a permis de mettre en évidence la fixation d'une molécule de gaz sur chacun de ces hydroxyles.





Pour compléter ce travail, nous avons essayé de dissocier l'adsorption sur ces deux types de sites.  $N_{(OH)s}$  représente le nombre d'hydroxyles présents après déshydratation à la température  $\theta_1$ , dosés par deutération (tableaux III et IV) ; on lui compare le nombre de molécules d'ammoniac  $n(NH_3)_{rév.}$  calculé en déduisant de la quantité totale adsorbée, lue sur l'isotherme (figure 8) deux fois la quantité chimisorbée (tableau XV). Les résultats, rassemblés sur la figure 14, concernent les silices D et M' déshydratées à des températures comprises entre 340 et 800 °C, sur lesquelles de l'ammoniac est adsorbé à une température  $\theta_2 = 150$  °C sous des pressions de 200 et 400 torr.

Sur cette même figure sont incluses les mesures concernant les échantillons sur lesquels on a adsorbé de l'ammoniac à une température  $\theta_2$  égale à la température de déshydratation  $\theta_1$ . Dans ce cas, la fixation d'ammoniac s'accompagne d'un dégagement d'eau.  $n(NH_3)_{rév.}$  est alors déterminé à la suite de dosages chromatographiques,  $N_{(OH)s}$  est calculé en tenant compte de la quantité d'eau moléculaire déplacée (3ème partie).

On observe que les points des diagrammes se placent sensiblement sur deux segments de droite reliés par une zone de raccordement.

- Pour  $500$  °C  $< \theta_1 < 800$  °C, les quantités d'ammoniac fixé sous 200 et 400 torr sont sensiblement proportionnelles aux nombres d'hydroxyles superficiels, les coefficients de proportionnalité étant approximativement égaux à 0,15 et 0,30.

- Pour  $150$  °C  $< \theta_1 < 400$  °C, les quantités d'ammoniac adsorbé sous une pression donnée croissent lorsque le nombre d'hydroxyles superficiels augmente. Les points correspondant du diagramme s'alignent sensiblement sur des segments de droite de pente voisine de 1.

Si l'on rapporte les résultats à l'unité de surface (figure 15) on constate que pour une même pression, les points obtenus avec les deux échantillons se placent sur une même courbe.



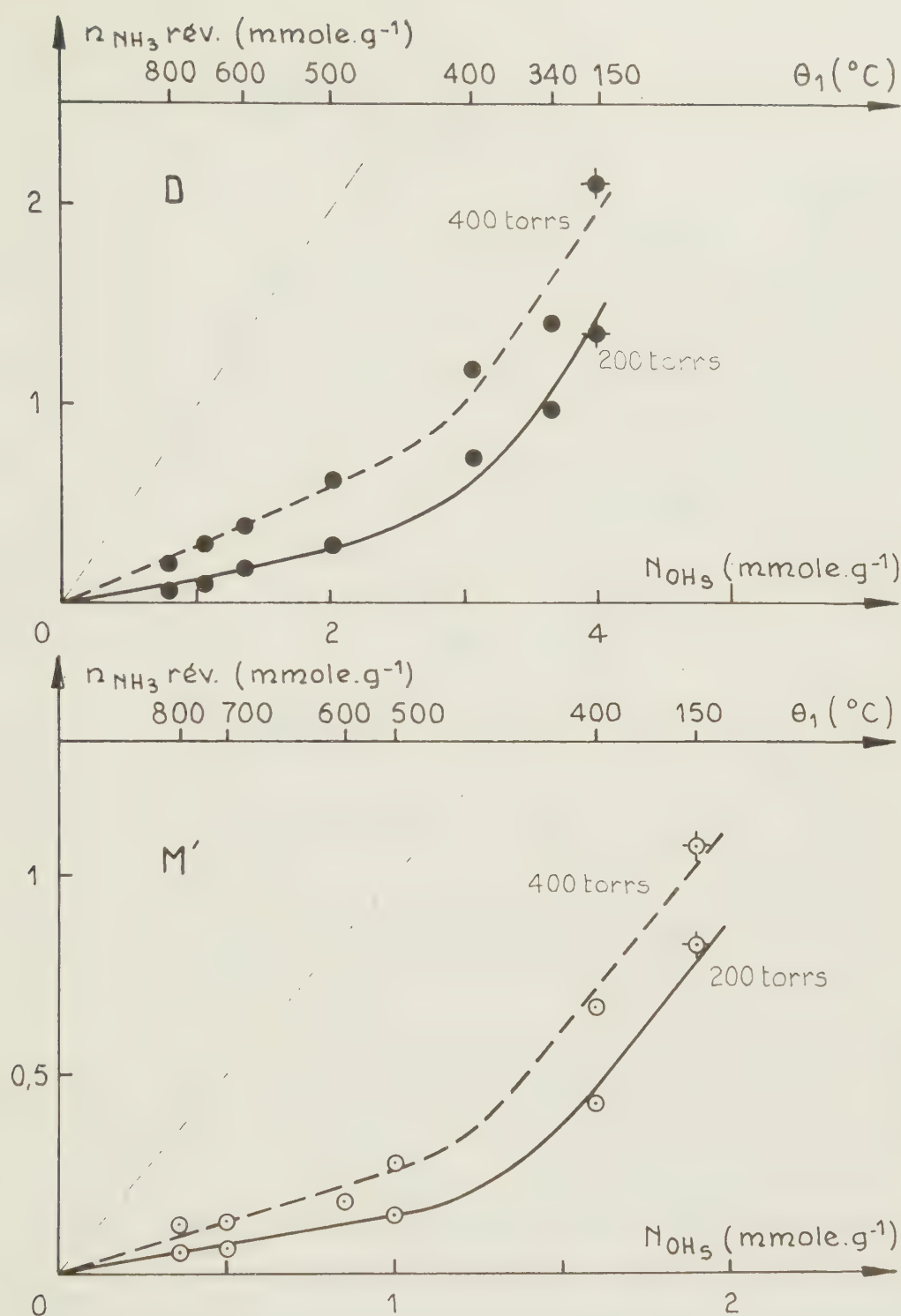


FIGURE 14 : Rapport entre le nombre d'hydroxyles superficiels et le nombre de molécules d'ammoniac adsorbées à 150 °C sous 200 et 400 torr.

Sur la figure sont tracées les droites de pente 1.

Les points  $\odot$  correspondant aux essais dans lesquels l'adsorption d'ammoniac entraîne un dégagement d'eau.



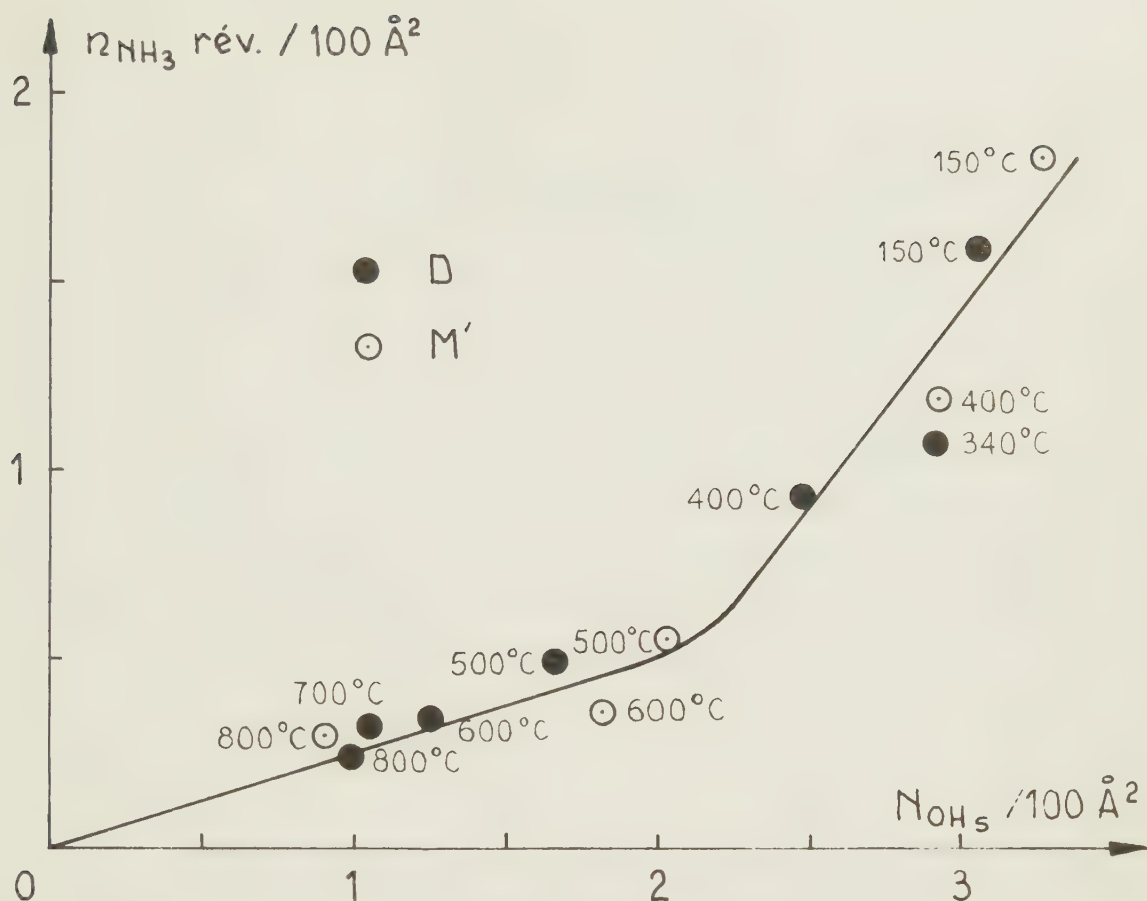


FIGURE 15 : Comparaison de la densité des molécules d'ammoniac adsorbées sous 400 torr et de la densité hydroxylique superficielle.

Les quantités d'ammoniac réversiblement adsorbé dépendent de la nature des hydroxyles superficiels. Ces résultats sont en accord avec ceux de l'étude calorimétrique effectuée à 30 °C, qui sont présentés dans le chapitre V. L'ammoniac se fixe sur des plages de sites d'énergies distinctes ; les hydroxyles libres qui existent après dégazage à haute température sont moins énergétiques que les hydroxyles présents à basse température. Sur ces derniers, l'ammoniac se fixe dans un rapport sensiblement égal à 1, comme sur les hydroxyles provenant de l'ouverture des "doubles ponts oxygène".



## C H A P I T R E   V .

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

### ETUDE MICROCALORIMETRIQUE

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Divers travaux effectués en particulier au laboratoire (4, 35, 76) montrent l'apport de la calorimétrie dans l'étude des groupements superficiels. Il nous a donc semblé que cette technique était susceptible de fournir des renseignements sur le mode de fixation de la molécule d'ammoniac et sur les limites de l'adsorption réversible et irréversible.

#### A - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Le principe de la mesure des quantités de chaleur à l'aide du microcalorimètre CALVET est présenté en annexe. Les quantités d'ammoniac adsorbées et désorbées sont mesurées par volumétrie à l'aide du dispositif expérimental représenté sur la figure 16, qui comporte deux parties :

- une cellule de mesure C contenant un échantillon de poids compris entre 150 et 500 milligrammes et une cellule témoin C' identique, situées toutes deux dans le microcalorimètre,
- un appareil d'adsorption relié à une station de vide, comprenant :
  - une burette à gaz B,
  - un piège P servant à condenser les gaz désorbés,
  - deux jauges de pression : jauge MAC LEOD  $M_1$  et micromanomètre à membrane VARIAN MAT  $M_2$ , dont le domaine de mesure s'étend de  $10^{-1}$  à 50 torr ; les indications du micromanomètre  $M_2$  sont amplifiées et enregistrées par un enregistreur SEFRAM-GRAPHIRAC.

Les volumes de la cellule C et de l'appareil d'adsorption sont étalonnés.





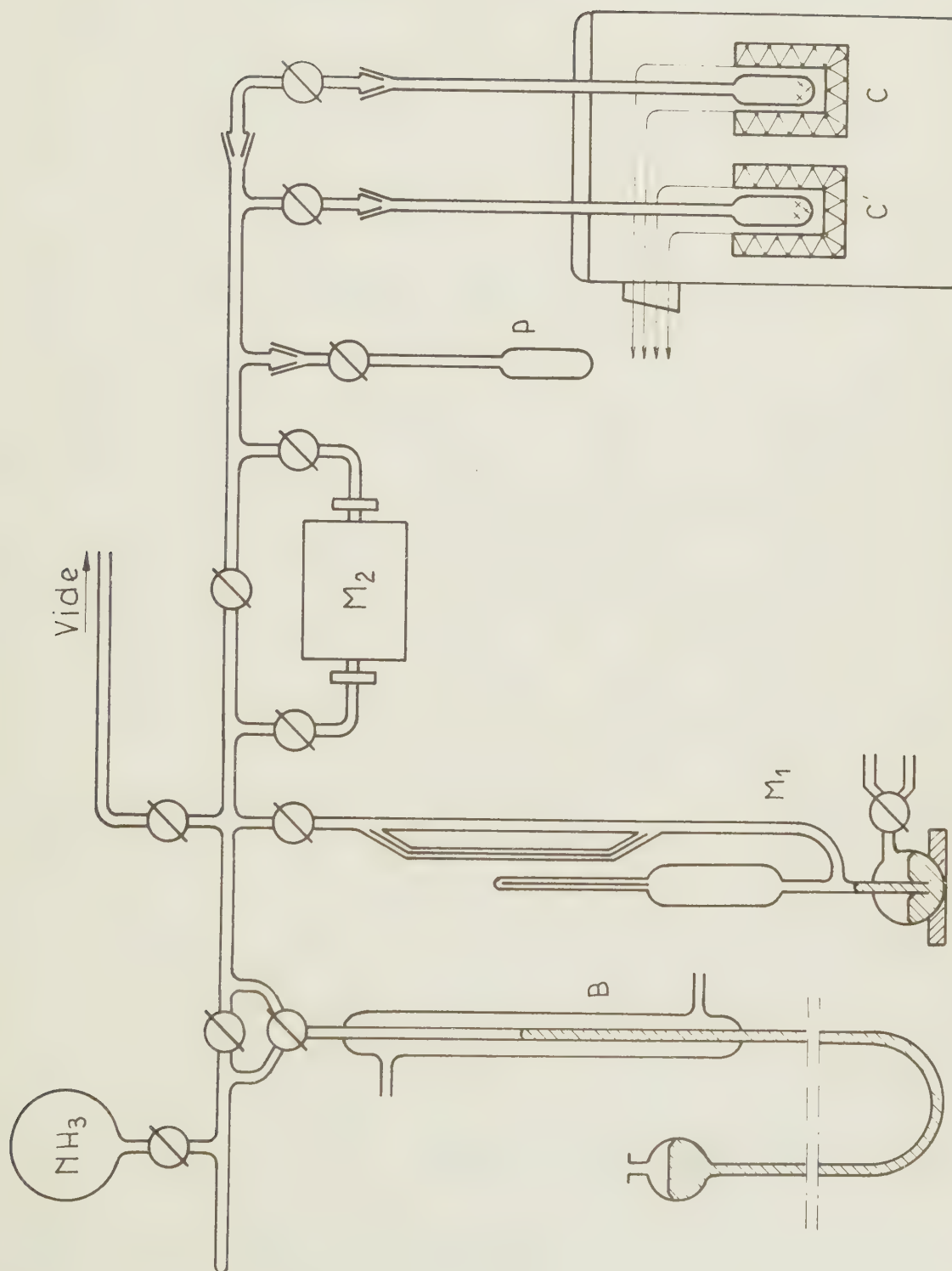


FIGURE 16 : *Dispositif microcalorimétrique.*



## B - LIMITES DE L'ADSORPTION REVERSIBLE ET IRREVERSIBLE

Deux séries de mesure ont été effectuées dans des conditions différentes, à 150 et à 30 °C.

### a) Etude à 150 °C

#### 1 - Mode opératoire

La cellule C étant en équilibre thermique dans le microcalorimètre, un incrément d'ammoniac est admis au contact de l'échantillon ; un pic exothermique est enregistré. Après retour à l'équilibre, on procède à une désorption en mettant en relation la cellule C avec le piège P immergé dans de l'air liquide. Lorsque la désorption est terminée, le volume recueilli est détendu, mesuré puis réadsorbé tandis que le dégagement de chaleur est enregistré.

Sur les thermogrammes le pic endothermique présente une traînée importante, qui rend délicate l'intégration graphique. La chaleur d'adsorption réversible est calculée à partir du pic de réadsorption, la réadsorption étant plus rapide que la désorption (figure 17).

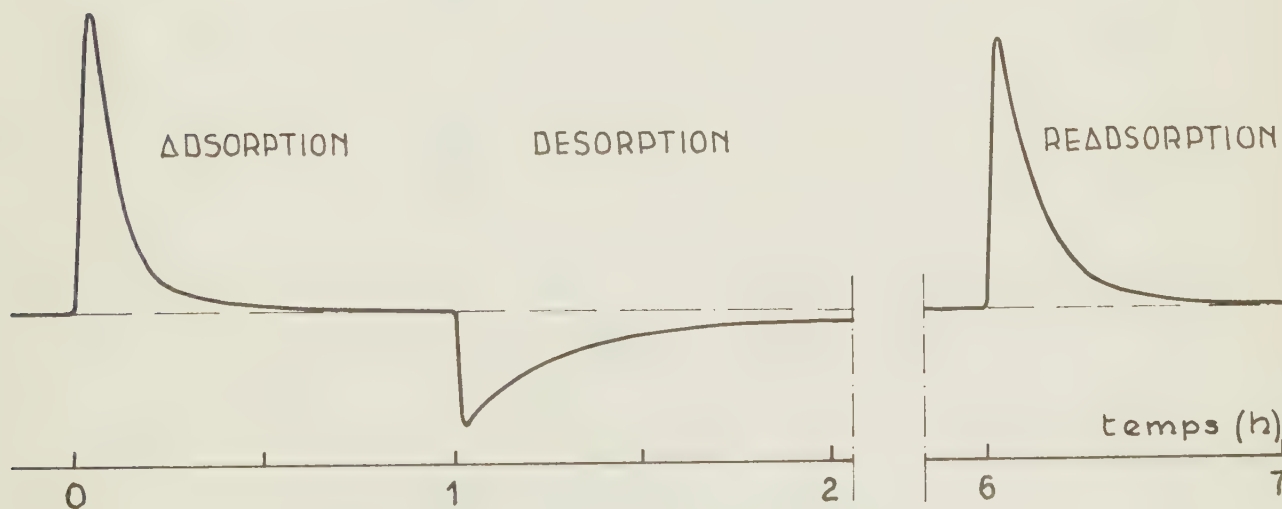


FIGURE 17 : Exemple de thermogramme à 150 °C

Remarque : Une certaine quantité de chaleur est cédée par le microcalorimètre à chaque incrément de gaz adsorbé, afin d'élever sa température de 26 °C (température ambiante) à 150 °C (température de l'adsorption). La correction par mole de gaz fixé, en tenant compte de la chaleur  $C_P$  à pression constante du gaz ammoniac ( $C_P = 6,70 + 0,0063 T$ ), atteint 1,1 kcal. et ne peut être négligée. On en tient compte dans les calculs.



## 2 - Résultats

Ces essais fournissent les quantités d'ammoniac fixé réversiblement et irréversiblement sous une pression donnée, ainsi que les chaleurs correspondantes.

Les courbes différentielles de chaleur d'adsorption totale, réversible et irréversible relatives à un gramme de silice D déshydratée à 400 et à 800 °C sont représentées sur les figures 18 et 19.

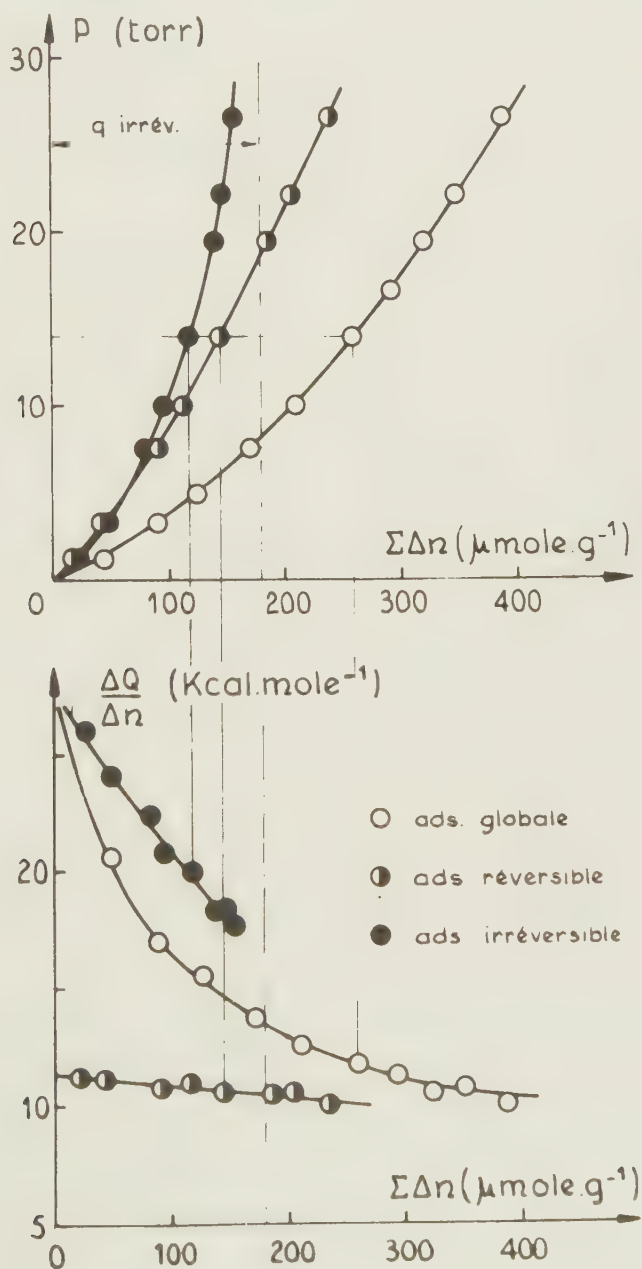


FIGURE 18 : Isothermes et chaleur d'adsorption réversible et irréversible à 150 °C sur la silice D déshydratée à 400 °C.



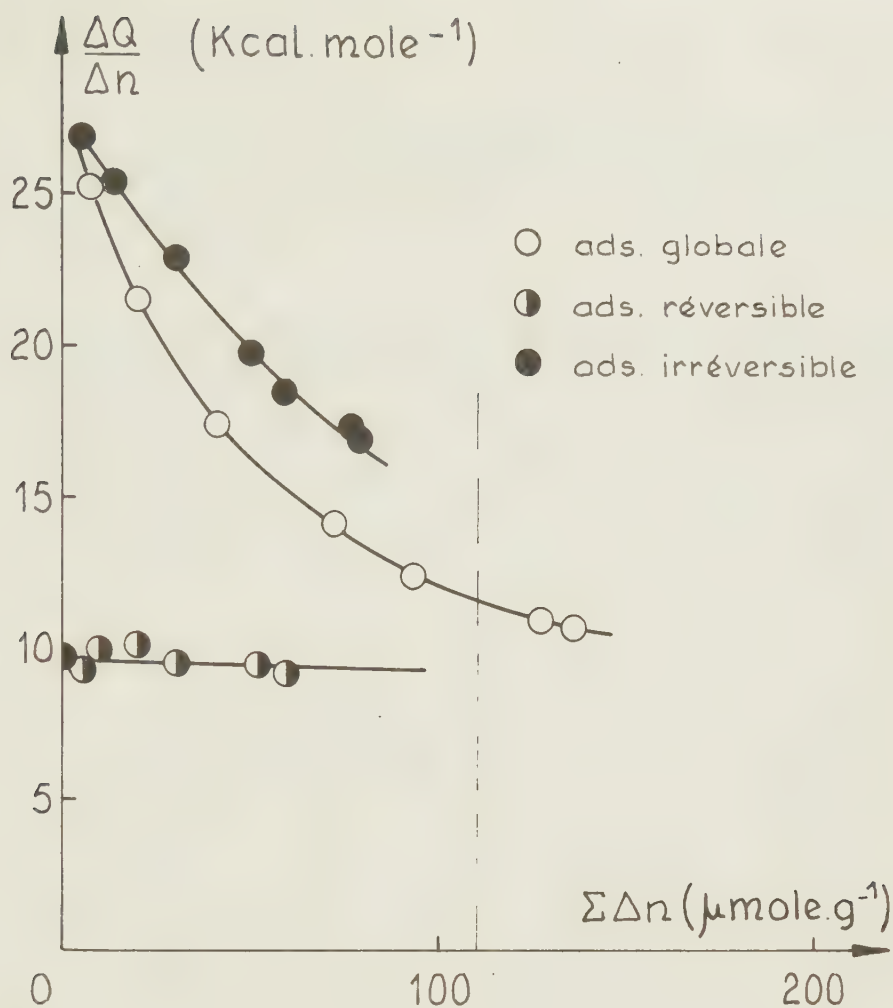


FIGURE 19 : Chaleur d'adsorption réversible et irréversible à 150 °C sur la silice D déshydratée à 800 °C.

On observe que :

- La chaleur globale décroît régulièrement en fonction du taux de recouvrement.

- Les chaleurs d'adsorption réversible sont sensiblement constantes et égales à 10-11 kcal.mole<sup>-1</sup>.

- Les chaleurs d'adsorption irréversible décroissent rapidement en fonction des quantités fixées, de 27 à 17 kcal.mole<sup>-1</sup> environ. Les sites présentent donc des énergies différentes.

Les quantités chimisorbées augmentent tout d'abord en fonction de la pression et tendent rapidement vers la limite précédemment déterminée par mesure volumétrique.





b) Etude à 30 °C

Dans ces essais, nous avons opéré différemment. En effet, les désorptions étant très lentes (15 à 25 heures), celles-ci ne sont pas effectuées incrément par incrément.

Des volumes connus de réactif sont mis au contact d'un échantillon de silice SE déshydraté à 700 °C ; on détermine les quantités adsorbées et les effets thermiques successifs. Lorsque le taux de recouvrement atteint 7 %, on procède à la désorption en mettant en communication la cellule C et la station de vide. Après retour à l'équilibre thermique, on réadsorbe de l'ammoniac par incrément successif, ce qui permet de déterminer la chaleur d'adsorption réversible.

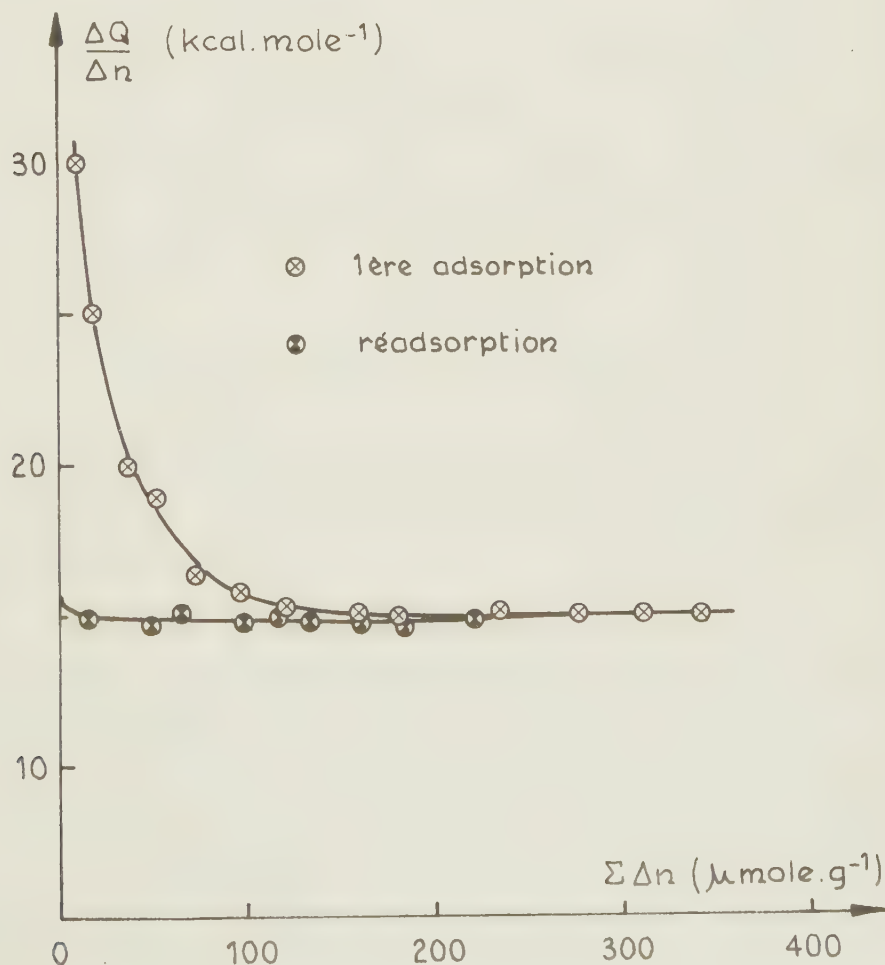


FIGURE 20 : Chaleur d'adsorption et de réadsorption de l'ammoniac à 30 °C sur l'échantillon SE déshydraté à 700 °C.



Les courbes différentielles, représentées sur la figure 20, montrent que :

- la chaleur d'adsorption décroît d'abord rapidement en fonction du taux de recouvrement puis devient constante, voisine de  $15 \text{ kcal.mole}^{-1}$ ,
- la chaleur de réadsorption est pratiquement constante et également voisine de  $15 \text{ kcal.mole}^{-1}$ , de telle sorte que la courbe correspondante se superpose à la courbe d'adsorption à une translation près ; le palier observé caractérise donc l'adsorption réversible.

Les courbes obtenues pour les silices D et M' sont analogues ; elles comportent également un palier qui correspond à des énergies de l'ordre de  $15-17 \text{ kcal.mole}^{-1}$ .

Si à l'adsorption réversible correspond une énergie constante, la décroissance initiale de la chaleur globale s'interprète par une diminution rapide de la chaleur d'adsorption irréversible, analogue à celle mise en évidence à  $150^\circ\text{C}$ . L'étude microcalorimétrique confirme donc l'existence de deux modes de fixation, l'un irréversible sur des sites d'énergie variable comprise entre  $30$  et  $16 \text{ kcal.mole}^{-1}$ , l'autre réversible sur des sites d'énergie constante, de l'ordre de  $15-17 \text{ kcal.mole}^{-1}$ .

#### C - INFLUENCE DE LA TENEUR DES ECHANTILLONS EN ALUMINIUM

Les chaleurs différentielles d'adsorption de l'ammoniac sur les silices D, M', SE et sur la silice-alumine SA déshydratées à  $400$  ou à  $700^\circ\text{C}$  ont été comparées (figure 21).

La courbe obtenue avec SA se compose de deux parties séparées par une cassure, qui correspond à des quantités d'ammoniac fixé comprises entre  $70$  et  $75 \mu\text{mole.g}^{-1}$ . L'énergie correspondant à la fixation des premiers incréments est élevée ; elle varie de  $48$  à  $30 \text{ kcal.mole}^{-1}$  ; elle est comparable à celle mesurée par STONE (77) et KISELEV (78) au cours d'une étude similaire effectuée sur des catalyseurs silico-alumineux. La seconde partie de la courbe se déduit par translation de celle qui est obtenue avec la silice D, M' ou SE.



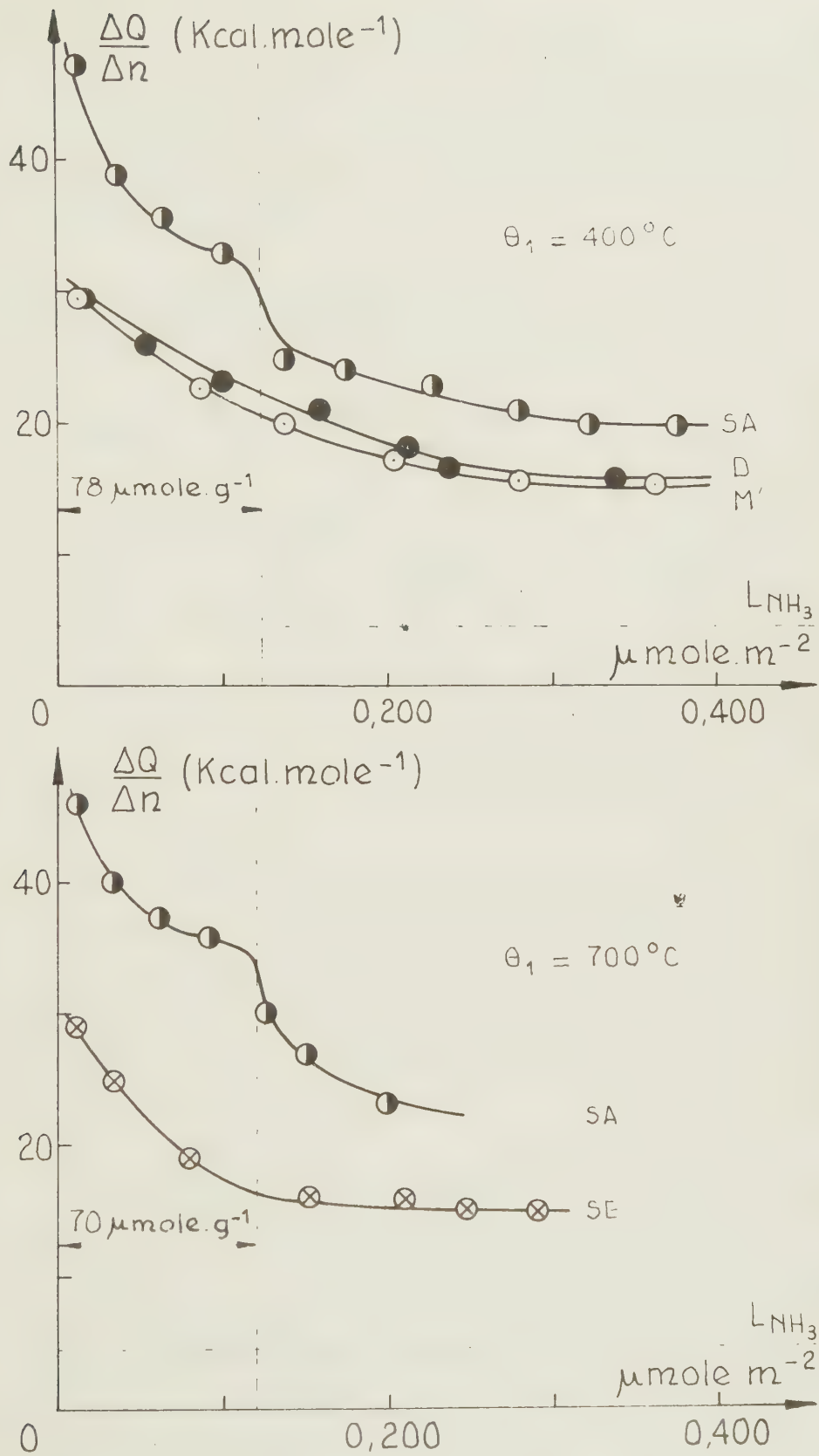


FIGURE 21 : Influence de la teneur en aluminium des échantillons sur les chaleurs d'adsorption de l'ammoniac à 30 °C.



La mesure des quantités de chaleur dégagée permet donc de distinguer la chimisorption sur les sites créés par l'aluminium de l'adsorption irréversible mise en évidence sur les silices. De plus, le nombre de sites acides superficiels très énergétiques ( $70-75 \mu\text{mole.g}^{-1}$ ) est compris entre la quantité totale d'aluminium dosée ( $170 \mu\text{mole.g}^{-1}$ ) et la quantité d'aluminium accessible calculée ( $48 \mu\text{mole.g}^{-1}$ ).

#### D - INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE DESHYDRATATION

##### a) Zone de faible taux de recouvrement

Dans la première partie de cette étude, nous nous sommes limités à la mesure des quantités de chaleur dégagée pour de faibles taux de recouvrement de la surface ; l'adsorption irréversible est alors prépondérante.

L'ensemble des résultats concernant la fixation de l'ammoniac à  $30^\circ\text{C}$  sur les silices D, M' et SE a été regroupé sur les figures 22, 23 et 24. L'allure des courbes varie en fonction de l'état de la surface, qui dépend lui-même de la température de déshydratation et du degré de recouvrement.

Pour les valeurs de  $\theta_1$  les plus élevées,  $\theta_1 = 400$  ou  $700^\circ\text{C}$  la chaleur globale initialement voisine de  $28 \text{ kcal.mole}^{-1}$  diminue rapidement en fonction du degré de recouvrement, pour atteindre une valeur constante de l'ordre de  $15 \text{ kcal.mole}^{-1}$ . La première partie de la courbe qui correspond à une fixation irréversible de l'ammoniac sur les "doubles ponts oxygène" indique que ces sites présentent un large spectre d'énergies.

Pour des valeurs de  $\theta_1$  plus faibles,  $\theta_1 = 120$  ou  $200^\circ\text{C}$ , l'adsorption est entièrement réversible dès l'origine pour la silice M' ; la chaleur dégagée reste sensiblement constante, voisine de  $16 \text{ kcal.mole}^{-1}$ . Pour la silice D et SE, ce type d'adsorption réversible à chaleur constante est précédé de la formation d'un palier, avec une énergie également constante mais plus élevée ( $20 - 22 \text{ kcal.mole}^{-1}$ ). Le mode d'adsorption correspondant n'est pas irréversible à proprement parler, mais la désorption est un phénomène extrêmement lent, en relation avec la microporosité des échantillons.





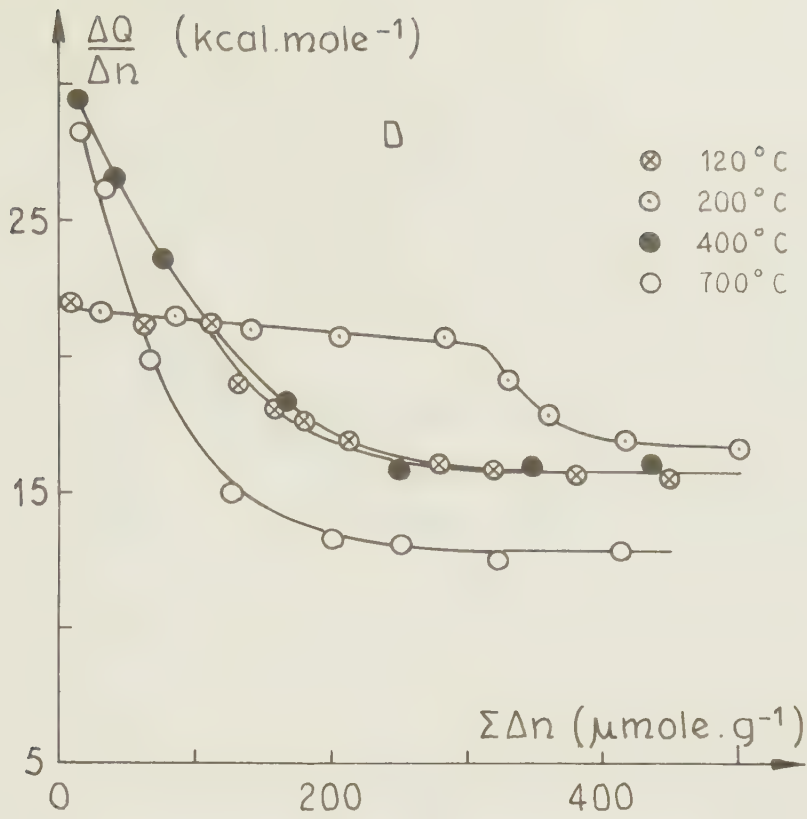


FIGURE 22 : Chaleur d'adsorption de l'ammoniac à 30 °C sur la silice D déshydratée à différentes températures.

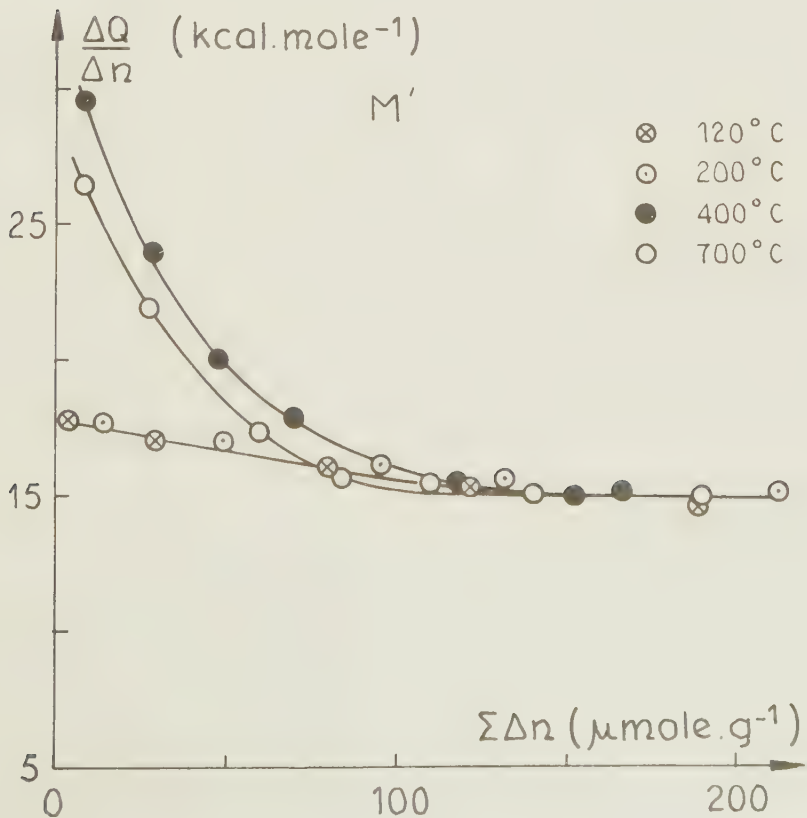


FIGURE 23 : Chaleur d'adsorption de l'ammoniac à 30 °C sur la silice M' déshydratée à différentes températures.



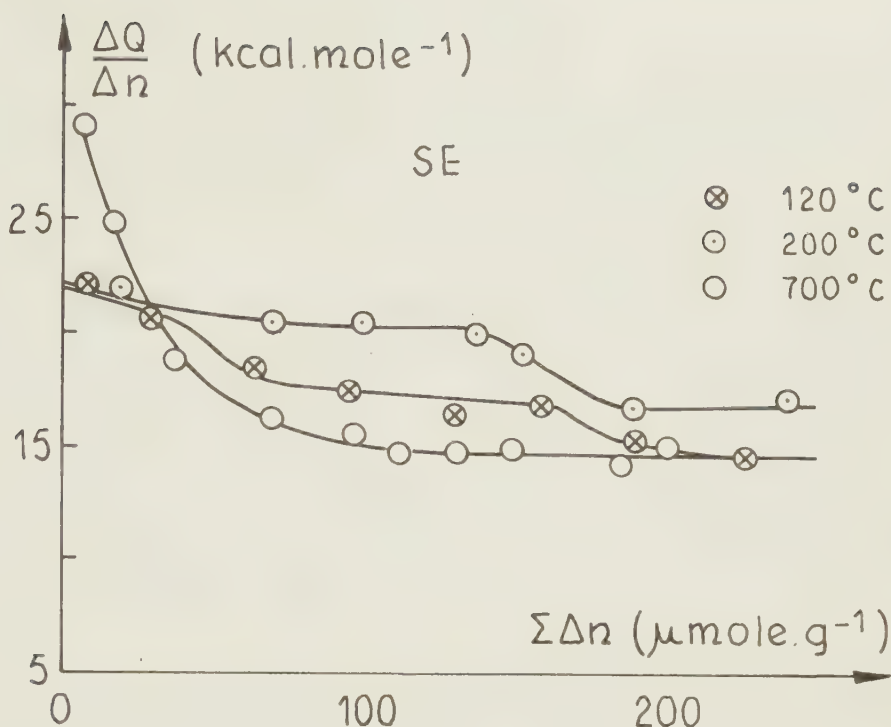


FIGURE 24 : Chaleur d'adsorption de l'ammoniac à 30 °C sur l'échantillon SE déshydraté à différentes températures.

Compte tenu de la température de déshydratation, la surface ne doit pas comporter de "doubles ponts oxygène" ; la chaleur dégagée serait d'ailleurs trop faible pour rendre compte d'une fixation irréversible de l'ammoniac sur des sites aussi énergétiques.

L'hypothèse d'une rétention de l'ammoniac par l'eau moléculaire semble devoir être rejetée ; le nombre de molécules fixées avec une énergie de l'ordre de 20 kcal.mole $^{-1}$  augmente notablement lorsque la température de déshydratation croît de 120 à 200 °C et que la teneur en eau superficielle diminue.

Ce mode de fixation doit donc être attribué à la présence d'hydroxyles, dont la densité est très élevée dans la zone de température considérée. L'ordre de grandeur de la chaleur mesurée (20-22 kcal.mole $^{-1}$ ) pourrait s'expliquer par la formation de deux ou trois liaisons hydrogène entre la molécule d'ammoniac et des groupes hydroxyles très rapprochés situés dans les micropores. Pour obtenir des renseignements complémentaires, l'étude microcalorimétrique a été poursuivie pour des taux de recouvrement plus élevés.



b) Zone de taux de recouvrement élevé

Pour les silices D, M', SE déshydratées à 200, 400, 700 ou 800 °C, les chaleurs intégrales sont portées en fonction de la quantité adsorbée (figure 25, 26, 27).

La pente de ces courbes varie relativement peu mais de façon discontinue, ce qui correspond à de brusques variations de la chaleur différentielle, de l'ordre de 1 à 3 kcal.mole<sup>-1</sup>, qui sont analogues aux résultats précédemment obtenus au laboratoire dans l'étude de l'adsorption de l'ammoniac sur des silices (79). DIOS CANCELA, J. et F. ROUQUEROL (80) ont également constaté des cassures au cours d'une étude microcalorimétrique de la fixation du benzène sur une silice et un verre microporeux.

Dans la zone de recouvrement étudié, qui reste toujours inférieure à la monocouche, on distinguerait, sur chacun des échantillons, trois plages de sites d'énergies voisines dont les valeurs sont groupées dans le tableau XVI.

TABLEAU XVI

Chaleur d'adsorption réversible Q (kcal.mole<sup>-1</sup>) et nombre n de molécules d'ammoniac (mmole.g<sup>-1</sup>) correspondant aux divers paliers d'énergie.

| θ (°C) |   | D    |      |      | M'   |      |      | SE   |      |      |
|--------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 200    | Q | 16,1 | 12,7 | 11,5 | 15,0 | 13,5 | 11,2 | 17,0 | 13,8 | 11,0 |
|        | n | 1,55 | 1,05 |      | 0,55 | 0,45 |      | 0,35 | 0,85 |      |
| 400    | Q | 16,1 | 13,5 | 12,6 | 15,0 | 12,5 | 10,0 | 17,0 | 13,8 | 11,0 |
|        | n | 0,55 | 0,95 |      | 0,40 | 0,25 |      | 0,30 | 0,60 |      |
| 700    | Q | 16,1 | 13,0 | 11,0 | 15,0 | 12,5 | 10,0 |      |      |      |
|        | n | ~ 0  | 0,40 | 0,25 | 0,10 | 0,15 |      |      |      |      |



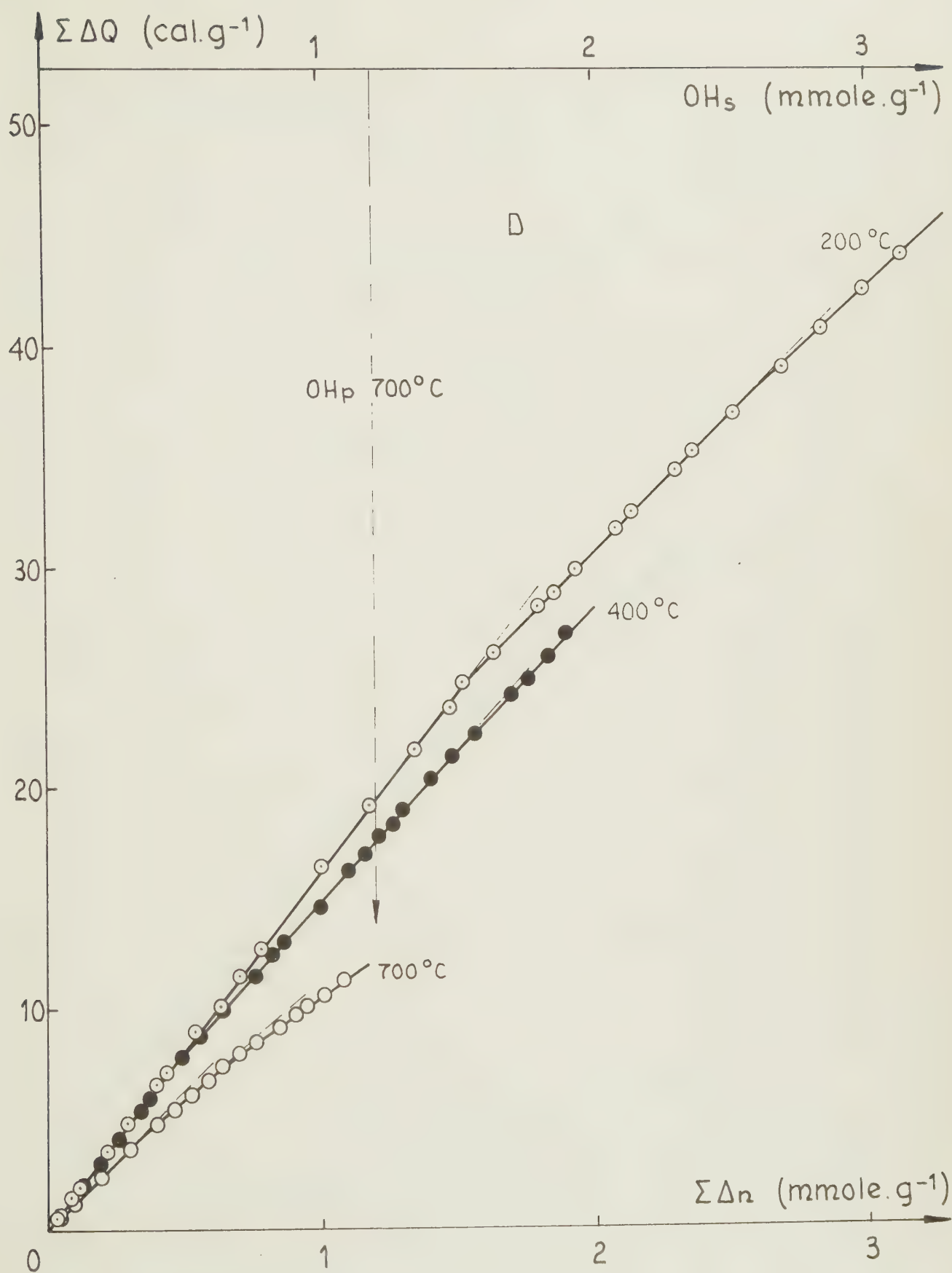


FIGURE 25 : Chaleur intégrale d'adsorption réversible de l'ammoniac à 30 °C sur la silice D déshydratée à différentes températures.





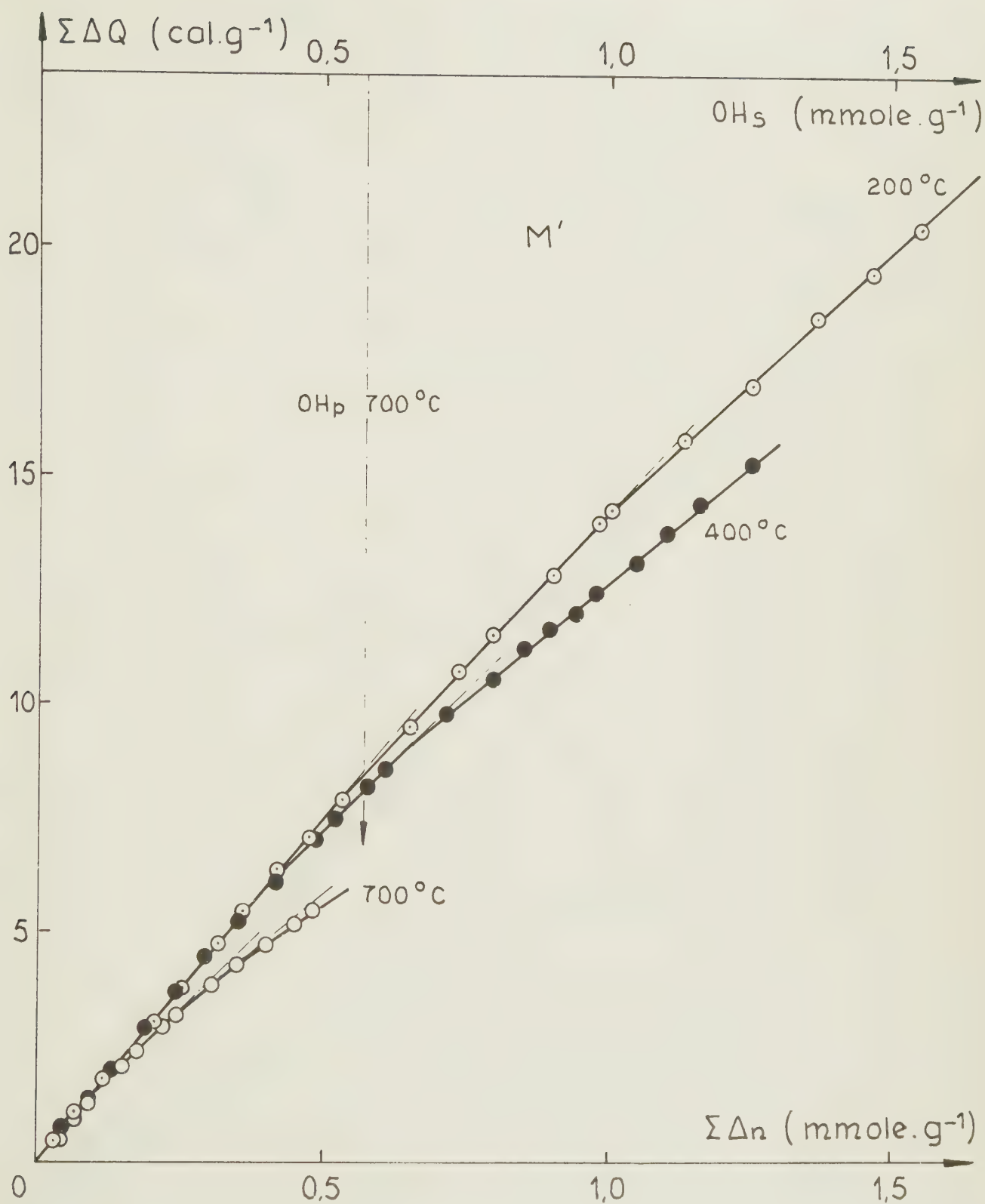


FIGURE 26 : Chaleur intégrale d'adsorption réversible de l'ammoniac à 30 °C sur la silice  $M'$  déshydratée à différentes températures.



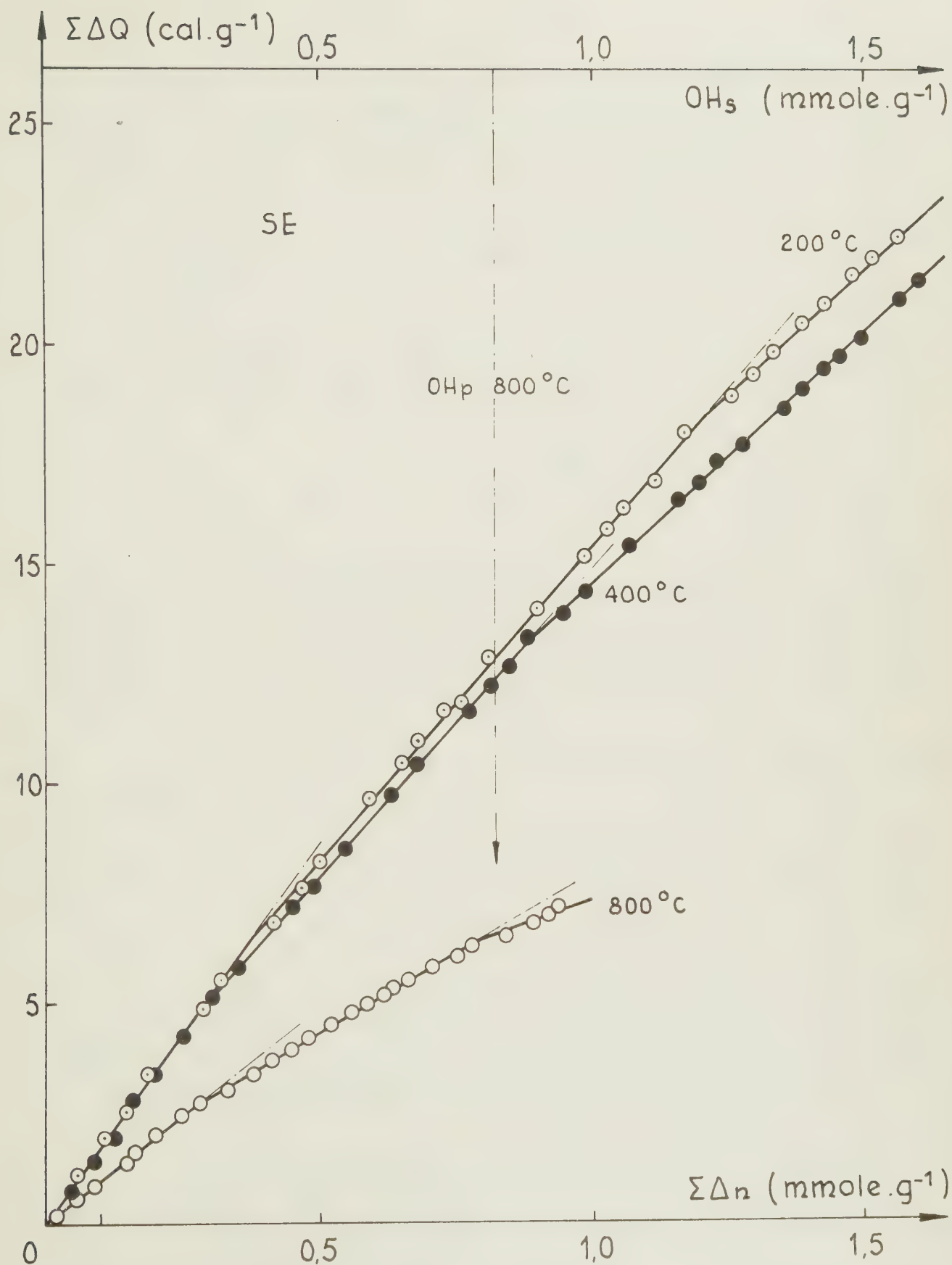


FIGURE 27 : Chaleur intégrale d'adsorption réversible de l'ammoniac à 30 °C sur la silice SE déshydratée à différentes températures.



En raison des faibles écarts observés, l'existence de types de sites distincts peut être discutée ; il nous a paru intéressant de voir si les résultats expérimentaux concordent avec un modèle théorique faisant intervenir trois plages de sites d'énergies différentes se recouvrant selon la théorie de LANGMUIR.

Soit  $\alpha$  la fraction de sites occupés par le gaz,  $1-\alpha$  la fraction de sites disponibles.

Pour une pression d'équilibre fixée  $p$ , le rapport  $\frac{\alpha}{1-\alpha}$  dépend des énergies d'activation d'adsorption  $E_A$  et de désorption  $E_D$ .

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = K. p. \exp \frac{(E_A - E_D)}{RT}$$

$T$ , température d'adsorption est constante (303 °K)

$K$ , facteur cinétique représente le rapport des constantes de vitesse d'adsorption et de désorption ; il est supposé identique pour les trois zones.

$(E_A - E_D)$  est égal à  $Q$ , chaleur d'adsorption du réactif sur les sites de la plage considérée.

Sur chaque plage ( $i$ ), les valeurs de  $Q$  étant prises égales à celles consignées dans le tableau XVI, on a :

$$\frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i} = K. p. \exp \left( \frac{Q_i}{RT} \right)$$

Lorsque  $p$ , pression d'équilibre croît,  $\alpha_1$  varie de 0 à 1. Les valeurs de  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  s'en déduisent. Le calcul a été effectué pour les échantillons déshydratés à 200 °C. La variation simultanée de la fraction de sites occupés sur chaque plage est représentée succinctement dans le tableau XVII.

On constate que la fixation des molécules a lieu successivement sur les divers types de sites ; pour des différences d'énergies de l'ordre de 3 kcal. mole<sup>-1</sup>, la presque totalité des sites de la première plage est occupée lorsque débute l'adsorption sur la seconde plage.



TABLEAU XVII

Variation simultanée de la fraction de sites recouverts sur les trois plages  
selon le modèle de LANGMUIR

| %          | D    |     |     | M'  |     |     | SE   |      |      |
|------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
| $\alpha_1$ | 50   | 90  | 95  | 50  | 90  | 95  | 50   | 90   | 95   |
| $\alpha_2$ | 0,3  | 3,9 | 6,5 | 7,7 | 43  | 61  | 0,5  | 4,3  | 8,8  |
| $\alpha_3$ | <0,1 | 0,5 | 0,9 | 0,2 | 1,6 | 3,4 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |

Soit  $N$  le nombre total de sites saturés,  $n_i$  le nombre de sites correspondant à chaque partie de la courbe,  $\lambda_i = n_i/N$  la fraction des sites d'un type donné. Un calcul itératif permet de déterminer les quantités de gaz fixé  $N \sum_{i=1}^3 \lambda_i \alpha_i$ , les chaleurs dégagées  $N \sum_{i=1}^3 \lambda_i \alpha_i Q_i$  et de tracer les courbes de la figure 28. Ces courbes sont bien en accord avec les résultats expérimentaux (figures 25, 26, 27).

L'examen des courbes montre que le nombre des sites d'énergie donnée dépend de la température de déshydratation. L'étendue des paliers successifs diminue lorsque la température  $\theta_1$  augmente ; un chauffage à 700 ou 800 °C entraîne une disparition des sites les plus énergétiques.

Pour des taux de recouvrement croissant, le nombre de molécules d'ammoniac fixées sur les échantillons déshydratés à température élevée (700 - 800 °C) devient rapidement égal au nombre d'hydroxyles superficiels présents  $N_{(OH)}$  (figure 25 et 27). Ainsi pour la silice SE, après un dernier palier correspondant à une énergie de 7 kcal.mole<sup>-1</sup>, la chaleur différentielle décroît rapidement et tend vers la chaleur de condensation de l'ammoniac, soit 4,65 kcal.mole<sup>-1</sup>.

En résumé, chaque plage semble correspondre à une interaction déterminée entre les hydroxyles et la molécule d'ammoniac. Les discontinuités observées refléteraient les différences de répartition des hydroxyles superficiels.





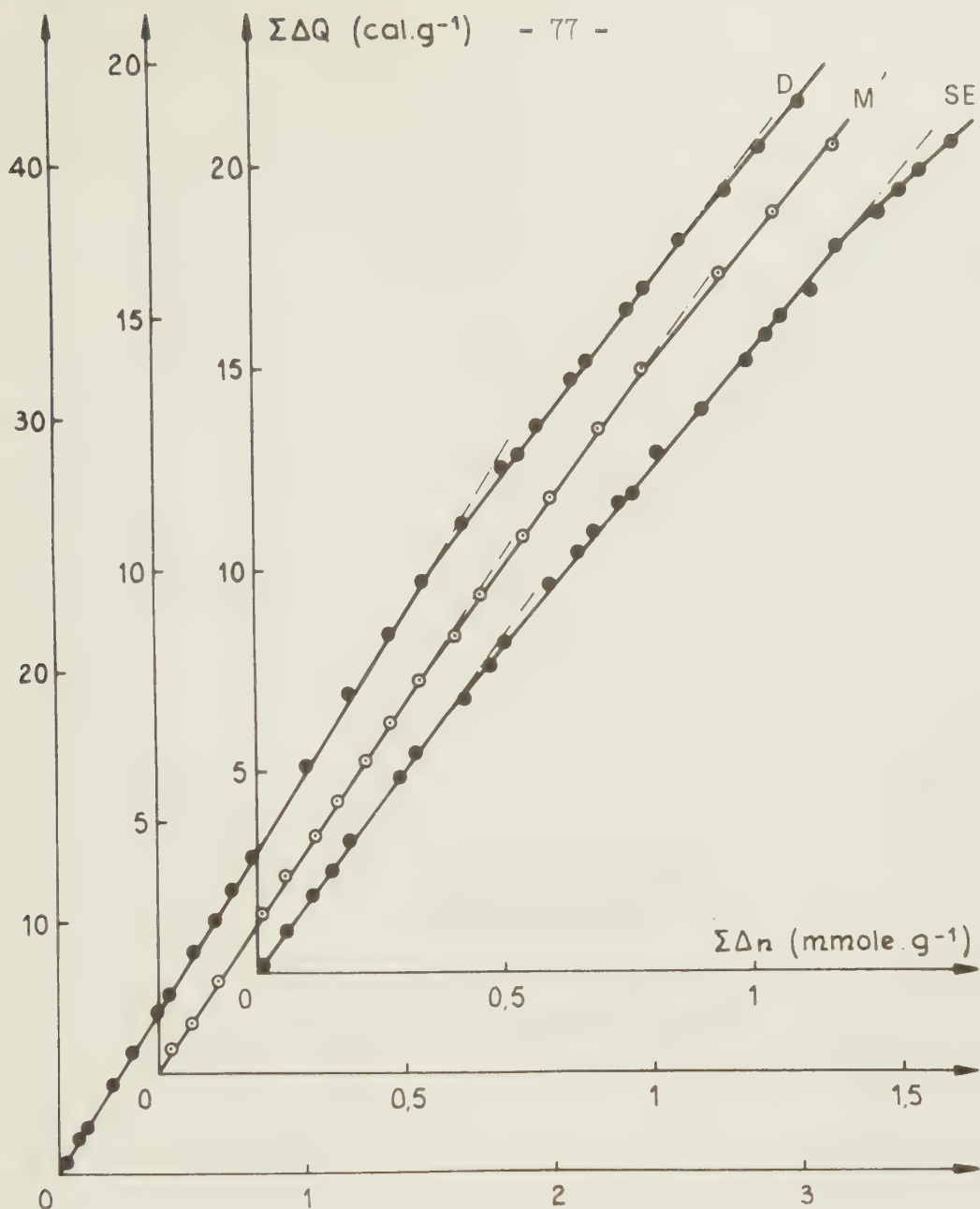


FIGURE 28 : Comparaison des courbes calculées et des points expérimentaux.

Il ressort de l'étude calorimétrique que :

- dans une silice-alumine à faible taux d'alumine, les sites dus à l'aluminium sont saturés les premiers. L'énergie de liaison correspondante décroît de 48 à 30 kcal.mole<sup>-1</sup>,

- outre les sites dus à l'aluminium, il existe des sites de fixation irréversible de l'ammoniac dans les silices. Ces sites présentent un spectre d'énergies qui varient de 30 à 15 kcal.mole<sup>-1</sup>,

- l'adsorption irréversible a lieu sur des hydroxyles. Les courbes de chaleur, qui dépendent de la nature de l'échantillon (température de déshydratation, texture poreuse) permettent de distinguer plusieurs catégories de sites d'énergies constantes, qui présentent des différences de l'ordre de 2 kcal.mole<sup>-1</sup>.



TROISIEME PARTIE

D E G A G E M E N T D ' E A U



## C H A P I T R E VI

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

### ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

#### A - POSITION DU PROBLEME

Au cours de l'étude de l'adsorption de l'ammoniac, nous avons mis en évidence dans certains cas un dégagement d'eau. Si ce phénomène a été signalé par quelques chercheurs (64, 81, 82, 83) lors de la fixation de réactifs basiques (ammoniac, amines) sur des composés hydroxylés (silice, silice-alumine, zéolithe) il n'a pas été étudié de manière systématique et il n'en est pas tenu compte dans les mécanismes d'adsorption proposés.

Quand on observe un dégagement d'eau, l'adsorption est réversible, les quantités de réactif irréversiblement fixé sont négligeables. Le dégagement d'eau est lié à l'importance de la densité hydroxylrique des échantillons et à l'écart entre les températures de déshydratation  $\theta_1$  et d'adsorption  $\theta_2$ .

L'analogie des propriétés physico-chimiques de l'eau et de l'ammoniac, ainsi que la similitude des sites de fixation qui en résulte compliquent l'étude du phénomène.

En abordant ce travail, il nous a paru nécessaire de préciser l'ordre de grandeur des quantités d'eau dégagée en fonction des conditions opératoires, de l'état superficiel et de la nature du gel. Dans ce but, la perte de masse des échantillons traités par l'ammoniac a été suivie par thermogravimétrie ; des renseignements complémentaires sont également apportés par la mesure des quantités de chaleur dégagée. Nous avons procédé simultanément à l'étude des deux phases en équilibre, phase vapeur et phase adsorbée, en analysant chacune d'elles selon une méthode chromatographique présentée en annexe.

Ce travail a été conduit sur les silices industrielles D et M'.



## B - ETUDE EXPERIMENTALE

### a) Méthode

#### 1 - Introduction

Au cours de cette étude thermogravimétrique, nous examinerons l'influence de divers paramètres (températures  $\theta_1$  et  $\theta_2$ , nature du gel) et nous comparerons la perte en eau des silices vierges et traitées. En effet, il est nécessaire de rappeler que la perte en eau mesurée ne résulte pas toujours de la seule action de l'ammoniac. Le travail de CASTAGNE (35) a mis en évidence une migration d'eau interne dans les silices vierges, soumises à un chauffage prolongé à des températures inférieures à 600-700 °C. Cette migration tend à réhydrater partiellement la surface, en donnant de nouveaux hydroxyles. Sa vitesse est d'autant plus grande que l'écart entre les températures  $\theta_1$  et  $\theta_2$  est plus faible. Nous avons vérifié que la migration de l'eau interne est la même sous vide ou sous atmosphère inerte (azote). Les mécanismes de diffusion, dans les échantillons dont les hydroxyles superficiels sont des sites d'adsorption, sont mal connus. S'il existe un équilibre entre groupements superficiels et internes, on peut penser qu'une déshydratation superficielle entraîne une migration accélérée de l'eau interne vers la surface.

Dans les conditions opératoires où l'on observe un dégagement d'eau, l'adsorption de l'ammoniac est réversible ; la perte en eau des échantillons traités est égale à la différence de masse entre l'échantillon vierge et l'échantillon sur lequel on a adsorbé puis désorbé le réactif. Ces mesures peuvent être effectuées dans une thermobalance,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  étant variables. Gain et perte de masse sont enregistrés en continu pendant le traitement. Cependant, il est difficile de mettre en évidence la substitution d'une molécule d'eau par une molécule d'ammoniac, étant donné la faible différence de masse moléculaire de ces deux composés ; il n'est pas possible au cours de ces essais de mesurer les quantités d'ammoniac adsorbé.

#### 2 - Dispositif thermogravimétrique

Le dispositif thermogravimétrique, représenté sur la figure 29 comprend essentiellement une thermobalance UGINE-EYRAUD et un appareil d'adsorption relié à une station de vide.





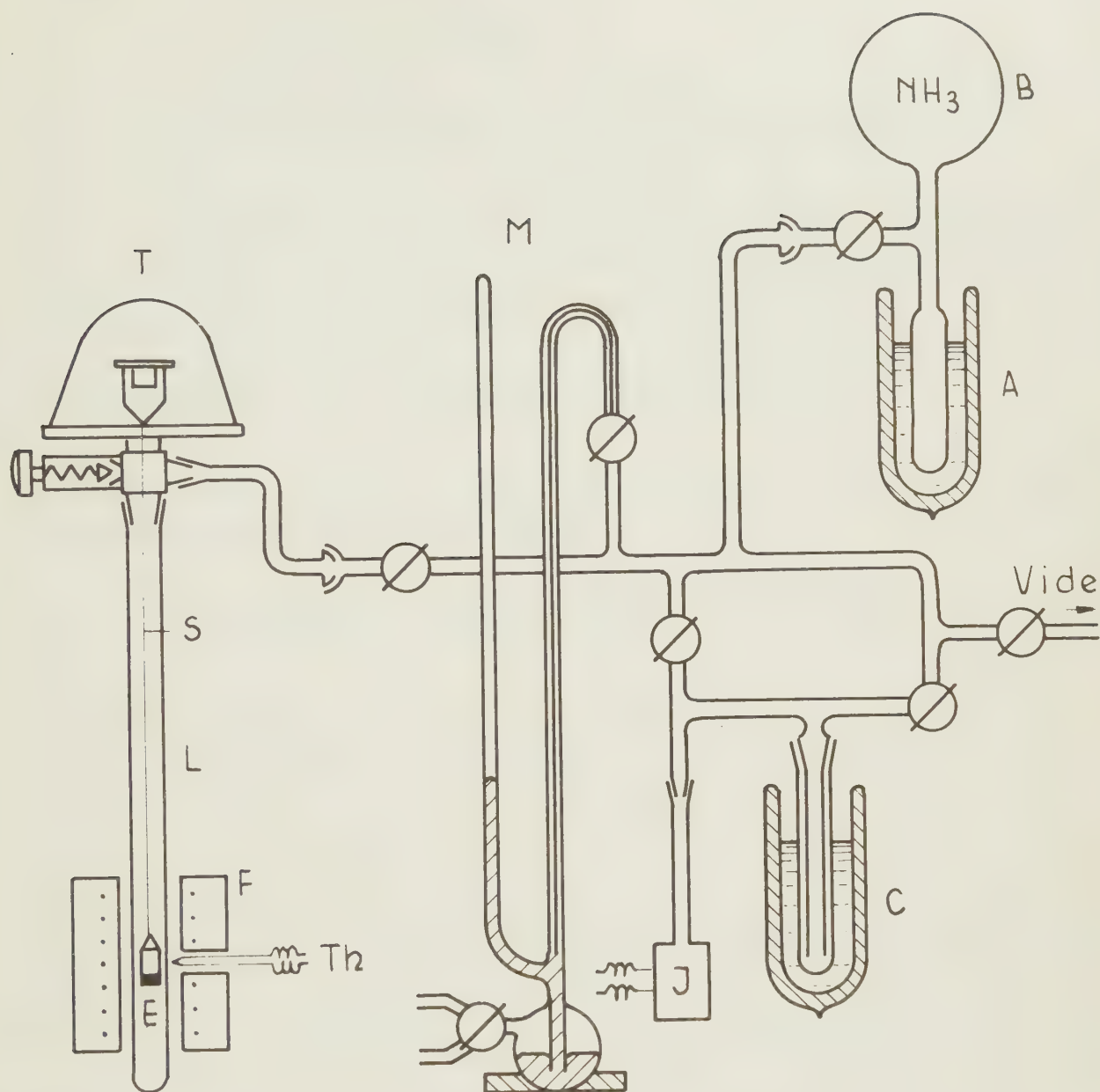


FIGURE 29 : Dispositif thermogravimétrique.

L'échantillon E contenu dans une nacelle en silice suspendue au fléau est placé à l'intérieur du tube laboratoire L. Les divers traitements thermiques de l'échantillon sont effectués dans le four mobile F. La température est réglée à  $\pm 0,5$  °C par un programmeur de température asservi par une came et commandé par un thermocouple latéral Th, dont les indications ont été comparées à celles d'un thermocouple situé au sein de la nacelle.



### 3 - Mode opératoire

500 milligrammes de silice sont déshydratés sous vide pendant 15 h. à une température  $\theta_1$  comprise entre 140 et 320 °C jusqu'à poids constant.

Un volume de 3 litres d'ammoniac, sous 740 torr, initialement contenu dans le ballon B est admis progressivement au contact du gel, maintenu à une température  $\theta_1 \leq \theta_2$ . La pression initiale, de l'ordre de 280 torr est sensiblement la même pour tous les essais. En raison du volume important, on évite les condensations d'eau, la phase gazeuse reste homogène.

Après 22 heures de contact, on procède à la désorption en condensant le mélange eau-ammoniac dans le piège A.

Les différentes étapes d'un essai sont représentées sur la figure 30.

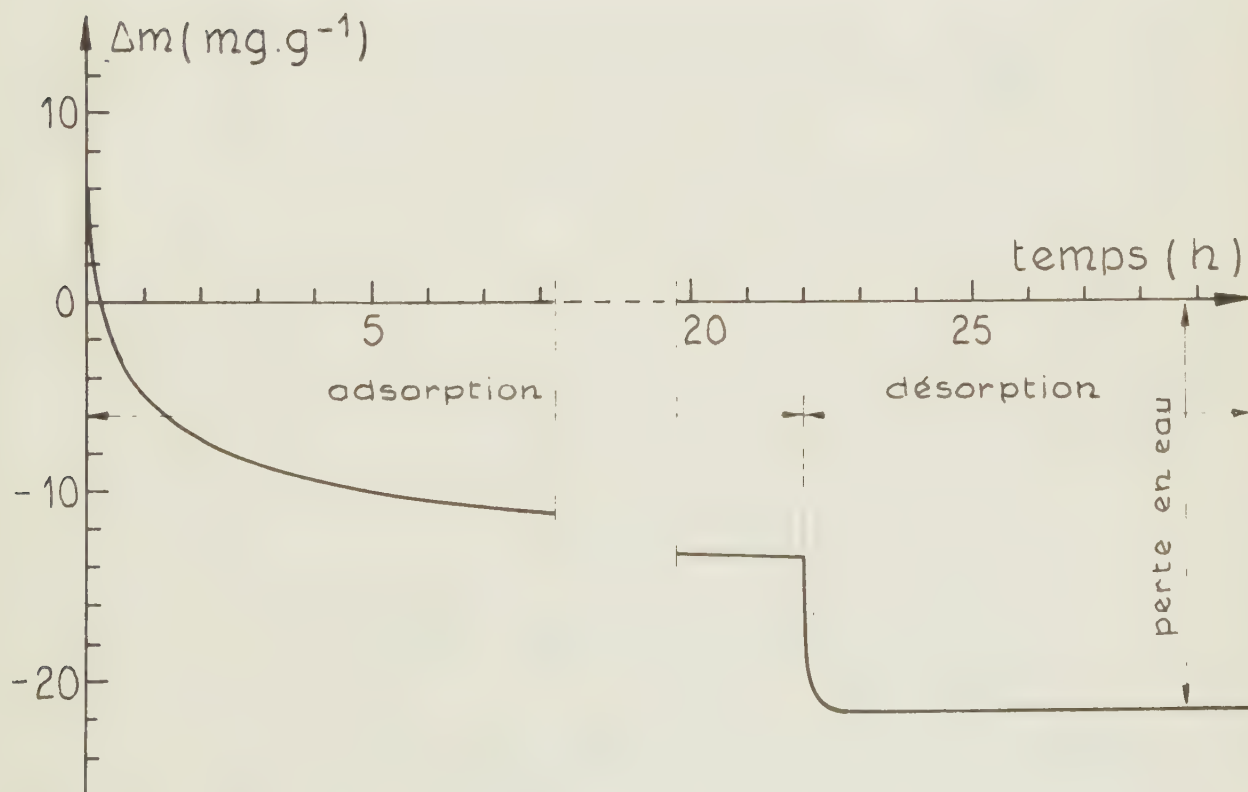


FIGURE 30 : Exemple de courbe thermogravimétrique.

Remarque : il a été tenu compte de la poussée qui s'exerce sur la nacelle. Sa valeur qui reste comprise entre 0,15 et 0,30 milligramme est légèrement supérieure à la sensibilité de la balance, soit 0,10 milligramme.



b) Résultats

Les courbes de variation de masse et les pertes en eau des échantillons D déshydratés à  $\theta_1 = 320^\circ\text{C}$ , puis traités à  $\theta_2 = 140, 230$  et  $320^\circ\text{C}$  sont portées sur la figure 31 et dans le tableau XVIII.

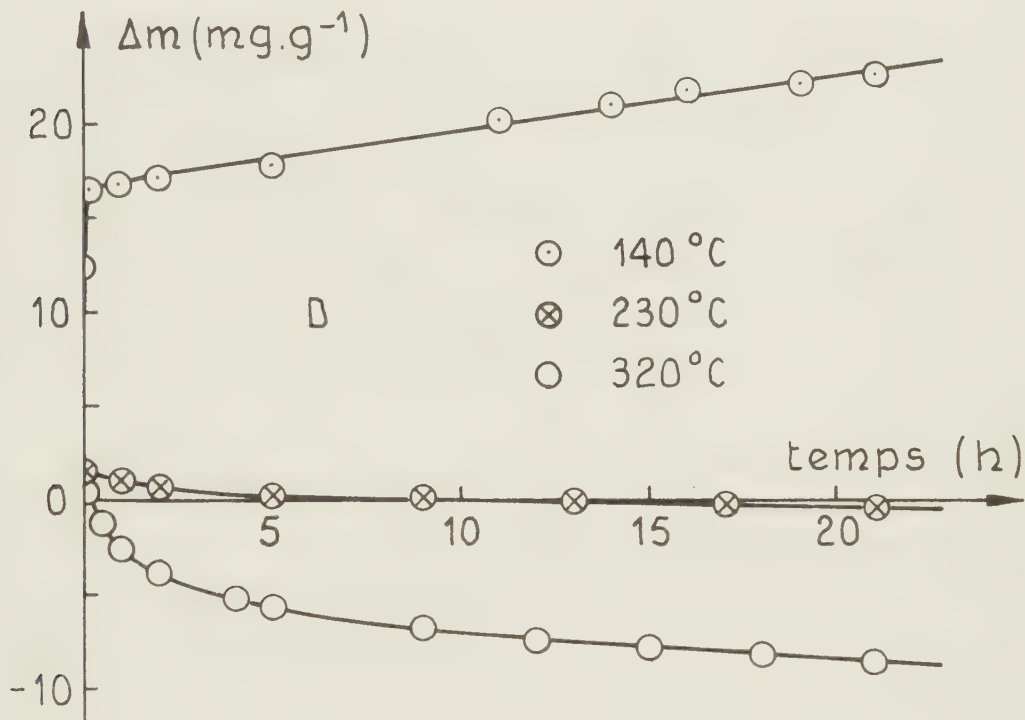


FIGURE 31 : Variation de masse des échantillons D déshydratés à  $320^\circ\text{C}$  au cours de l'adsorption d'ammoniac à différentes températures.

TABLEAU XVIII

Pertes d'eau de la silice D sous l'action  
de l'ammoniac, déterminées par thermogravimétrie

| $\theta_1$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $\theta_2$ ( $^\circ\text{C}$ ) | pertes en eau ( $\text{mmole.g}^{-1}$ ) |
|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------|
| 320                             | 320                             | 0,50                                    |
| 320                             | 230                             | 0,25                                    |
| 320                             | 140                             | $\sim 0$                                |



Le gain initial est d'autant plus important que la température d'adsorption est plus faible : les quantités d'ammoniac adsorbé augmentent lorsque  $\theta_2$  diminue.

Le gain de masse se poursuit à 140 °C ; sur la courbe on observe un changement de pente qui coïncide avec un ralentissement de l'adsorption. Par contre, à 230 °C et à 320 °C, le gain initial est suivi d'une perte continue.

La quantité d'eau dégagée est maximum si les températures  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont égales ; elle diminue si l'écart ( $\theta_1 - \theta_2$ ) augmente, puis devient nulle. Lorsque l'écart entre  $\theta_1$  et  $\theta_2$  croît, la quantité d'eau formée diminue. Le nombre d'hydroxyles superficiels normalement présents à la température  $\theta_2$  est plus élevé qu'à la température  $\theta_1$  ; l'eau formée tendra donc à réhydrater les échantillons et à créer de nouveaux sites d'adsorption de l'ammoniac, ce qui explique le gain continu observé à 140 °C.

La variation de masse des échantillons D et M' déshydratés puis traités par l'ammoniac à la même température (140, 180, 230, 320 °C) est représentée sur les figures 32 et 33.

- toutes les courbes obtenues présentent la même allure ; après une augmentation de masse très rapide, on observe une perte beaucoup plus lente. Le gain maximum est toujours atteint dans un temps très court, inférieur à 5 mn au cours de cette première étape l'adsorption d'ammoniac prédomine. Ensuite, le gain initial s'annule peu à peu, de telle sorte qu'à un instant donné, la masse d'ammoniac fixé compense exactement la masse d'eau dégagée, (sauf pour l'échantillon M' déshydraté à 140 °C). La perte de masse se poursuit et ralentit ; les quantités d'ammoniac fixé deviennent plus faibles, il s'ensuit une diminution des quantités d'eau.

- Les quantités d'ammoniac initialement adsorbé diminuent lorsque la température croît. En effet une augmentation de la température entraîne une déshydratation plus poussée, donc une diminution du nombre des hydroxyles qui constituent les sites de fixation réversible.

- Pour la même raison, les quantités d'eau superficielle éliminée (tableau XIX) deviennent également plus faibles lorsque la température augmente.





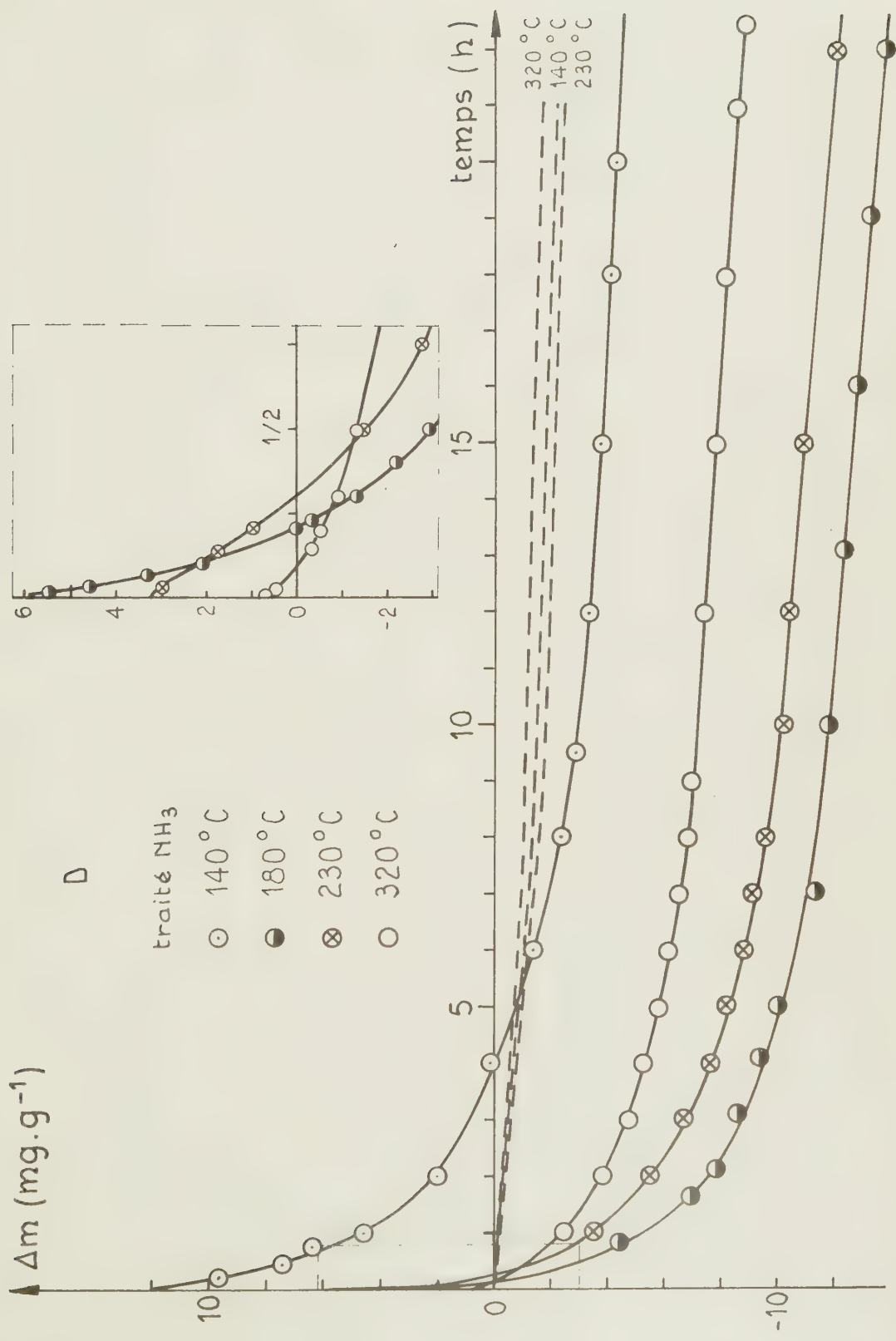


FIGURE 32 : Variation de masse des échantillons D déshydratés et traités par l'ammoniac à des températures identiques.



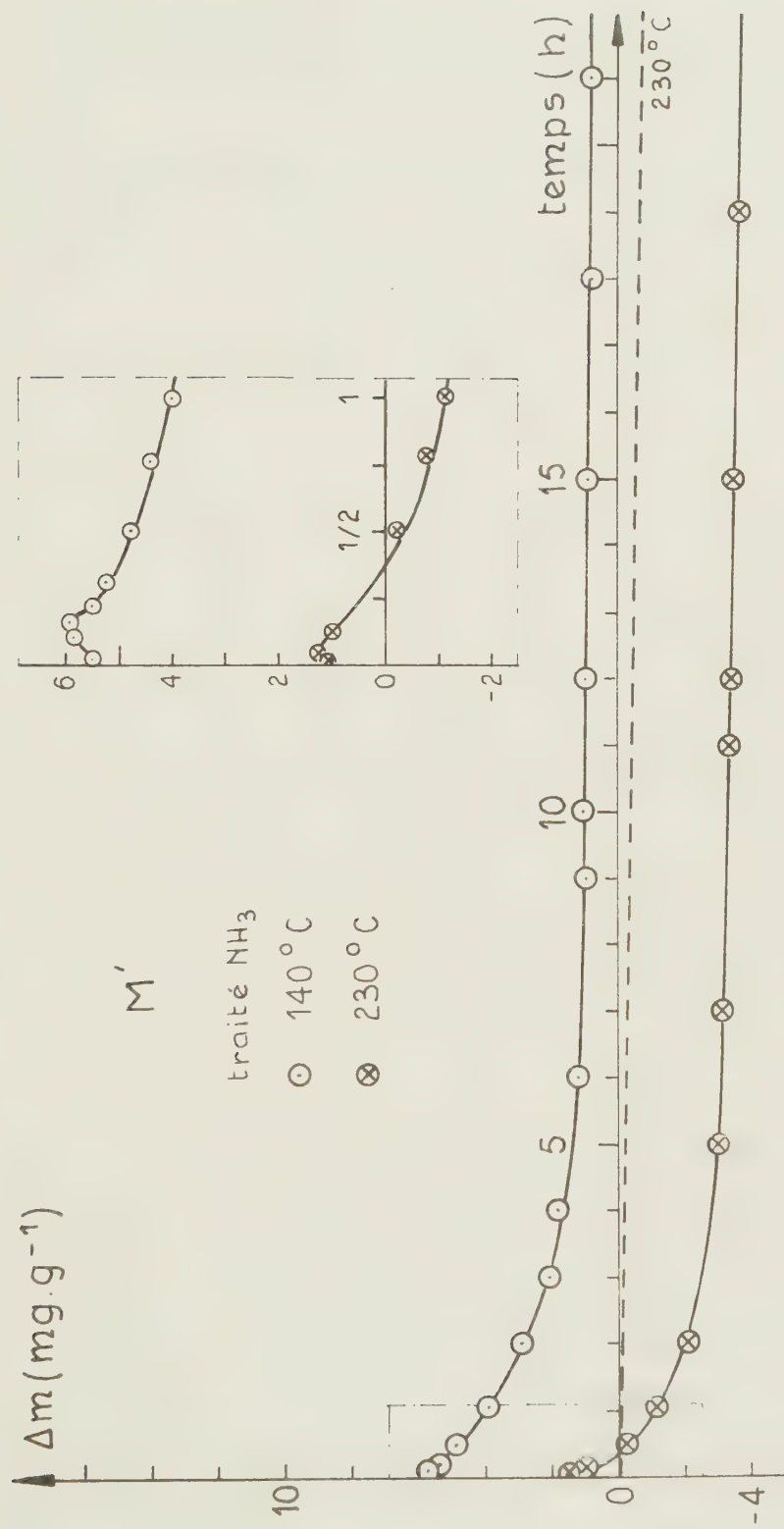


FIGURE 33 : Variation de masse des échantillons  $M'$  déshydratés et traités par l'ammoniac à des températures identiques.



T A B L E A U    XIX

Pertes d'eau déterminées par thermogravimétrie  
l'effet de la diffusion interne étant déduit

| Echantillons | $\theta_1 = \theta_2$ (°C) | pertes d'eau (mmole.g <sup>-1</sup> ) |         |               |
|--------------|----------------------------|---------------------------------------|---------|---------------|
|              |                            | totale                                | interne | superficielle |
| D            | 140                        | 1,39                                  | 0,14    | 1,25          |
|              | 180                        | 1,17                                  | 0,15    | 1,02          |
|              | 230                        | 0,99                                  | 0,16    | 0,83          |
|              | 320                        | 0,60                                  | 0,10    | 0,50          |
| M'           | 140                        | 0,32                                  | 0,03    | 0,29          |
|              | 230                        | 0,28                                  | 0,04    | 0,24          |

*La reproductibilité de la détermination des pertes en eau est de  $\pm 2$  %.*

Si les courbes de variation de masse des échantillons D et M' ont une allure similaire, on remarque que les quantités d'eau désorbée sont très différentes; ainsi à 140 °C, pour un gain initial double, la silice D perd 4 fois plus d'eau que la silice M'.

Les variations de masse des échantillons vierges déshydratés dans des conditions analogues sont également présentées sur les figures 32 et 33. La migration de l'eau interne dépend de la température, ainsi que l'a signalé CASTAGNE (35) ; nulle à 100 °C, elle croît ensuite, passe par un maximum vers 250 °C, puis décroît. On constate que les quantités d'eau interne libérées sont sans comparaison avec les quantités d'eau désorbées sous l'action de l'ammoniac. Elles ne peuvent cependant être négligées et il est nécessaire d'en tenir compte pour évaluer les pertes d'eau superficielle.

L'examen des figures 32 et 33 montre que la déshydratation sous l'action de l'ammoniac se ralentit notablement après un temps de contact de



11 heures. A ce stade, il semble intéressant de comparer la vitesse de la réaction et la vitesse de diffusion de l'eau interne. Les résultats groupés dans le tableau XX indiquent que les valeurs obtenues, différentes pour la silice D, sont les mêmes pour la silice M'. Ces différences de comportement doivent vraisemblablement être attribuées aux textures poreuses : dans le gel D, plus microporeux que M', la diffusion d'une quantité d'eau également plus importante est nécessairement plus longue.

TABLEAU XX

Vitesse de diffusion de l'eau interne et vitesse de déshydratation des échantillons D et M' sous l'action de l'ammoniac, après 11 heures de contact

| Echantillons | $\theta_1 = \theta_2$ | Vitesse de diffusion ( $\text{mg.h}^{-1}$ ) |                                    |
|--------------|-----------------------|---------------------------------------------|------------------------------------|
|              |                       | migration eau interne                       | déshydratation due à $\text{NH}_3$ |
| D            | 140 °C                | 0,06                                        | 0,130                              |
|              | 230 °C                | 0,06                                        | 0,154                              |
| M'           | 140 °C                | 0,02                                        | 0,02                               |
|              | 230 °C                | 0,025                                       | 0,03                               |





## C H A P I T R E    V I I

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

### ETUDE DES EFFETS THERMIQUES LIES AU DEGAGEMENT D'EAU

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Les essais thermogravimétriques montrent que la silice poreuse D traitée par l'ammoniac à une température proche de celle à laquelle elle a été déshydratée perd une quantité d'eau importante. Les chaleurs d'adsorption de l'ammoniac, mesurées pour de faibles taux de recouvrement sur cette même silice en l'absence de dégagement d'eau, sont élevées ; elles atteignent 22 kcal. mole<sup>-1</sup> pour des échantillons déshydratés à des températures de l'ordre de 200 °C. Ces deux phénomènes pourraient être liés, l'exothermicité de l'adsorption provoquant une élévation de température qui peut être une cause de déshydratation.

En conséquence, il nous a paru intéressant de prolonger l'étude des effets thermiques liés à l'adsorption dans les conditions où se produit un dégagement d'eau, c'est-à-dire lorsque l'écart ( $\theta_1 - \theta_2$ ) est nul ou faible. Au cours d'une première série d'essais, nous avons suivi les variations de température des échantillons en fonction du temps ; nous avons ensuite complété ces résultats par des mesures microcalorimétriques.

#### A - MESURE DE LA TEMPERATURE AU COURS DE L'ADSORPTION

Ne disposant pas d'appareil d'analyse thermique différentielle, nous avons enregistré simultanément la variation de température et de masse des échantillons, à l'aide du dispositif thermogravimétrique précédemment décrit, auquel on a ajouté un thermocouple dont la soudure chaude plonge dans la nacelle et dont la soudure froide est maintenue à température constante. Nous avons vérifié que la mise en place de ce thermocouple ne perturbe pas le fonctionnement de la balance UGINE-EYRAUD.



Ce dispositif permet simplement de suivre les variations de température de l'échantillon. L'effet thermique ne peut pas être mesuré avec précision, car le thermocouple reçoit, avec un certain retard, une fraction indéterminée du flux de chaleur dégagé.

Les courbes de la figure 34, relatives à des échantillons déshydratés, puis traités par l'ammoniac à 150 °C passent simultanément par un maximum, puis décroissent. La variation de température s'annule en une demi-heure environ, tandis que la masse de l'échantillon continue à diminuer régulièrement ; on n'a pas observé de valeurs négatives de  $\Delta\theta$ , ce qui aurait caractérisé un effet endothermique.

A 320 °C, les résultats sont similaires, bien que les variations enregistrées soient beaucoup plus faibles.

En résumé, l'adsorption d'ammoniac soumet le gel à un choc thermique important, mais de courte durée ; le dégagement d'eau se prolonge par la suite, sans qu'il soit possible de mettre en évidence un effet endothermique par cette méthode.

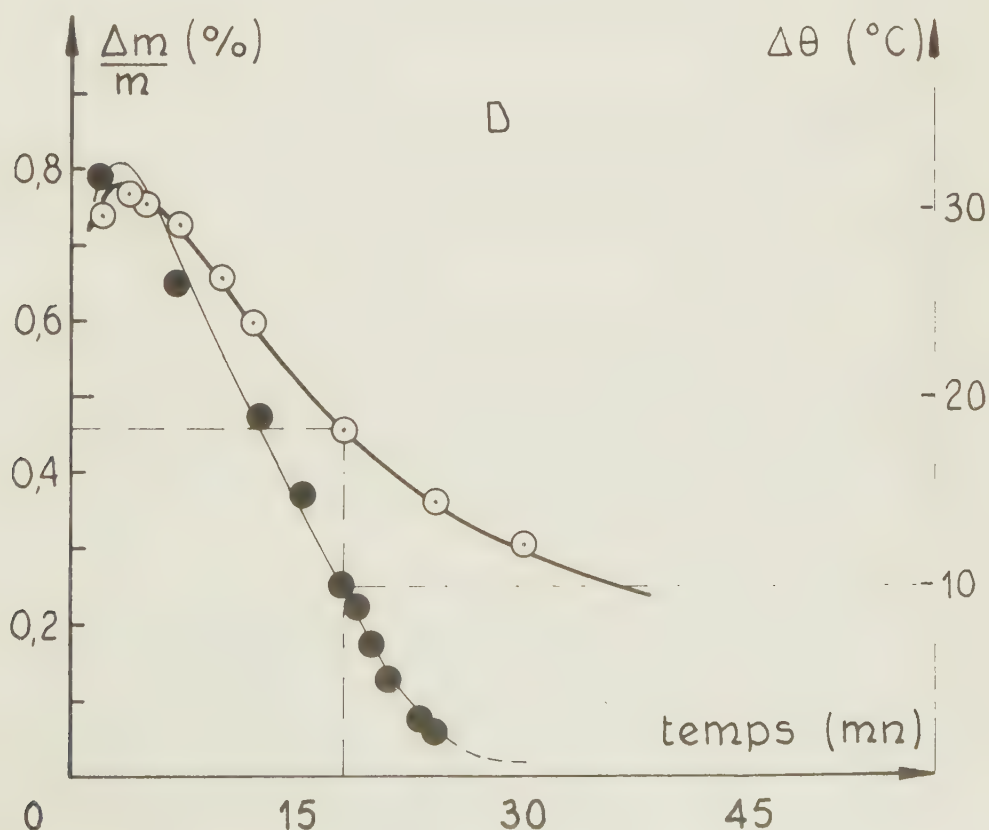


FIGURE 34 : Variation simultanée de la masse et de la température d'un échantillon de 500 mg de silice D déshydratée puis traitée par  $\text{NH}_3$  à 150 °C.



## B - ETUDE CALORIMETRIQUE

Pour mesurer les effets thermiques, nous avons procédé à des essais microcalorimétriques. Les courbes enregistrées fournissent en outre des renseignements sur la thermocinétique.

Deux séries de manipulations ont été effectuées à 140 °C sur des masses de silice voisines (106 et 112 mg) déshydratées respectivement à des températures de 140 et 155 °C. Le dispositif expérimental a été décrit précédemment.

### a) Conduite d'un essai

Le dégagement de chaleur et la variation de pression après admission d'un incrément d'ammoniac au contact de l'échantillon déshydraté sont enregistrés simultanément. Lorsque le flux thermique est nul ou redevenu constant, ne correspondant plus alors qu'à une diffusion d'eau, on procède à la désorption ; l'effet thermique est enregistré ; les quantités d'ammoniac et d'eau désorbées sont mesurées avant d'être éliminées par pompage.

Un nouveau volume d'ammoniac anhydre est mis au contact de la silice. Ces incréments successifs sont sensiblement égaux entre eux ; pour la première série d'essais, ils sont de  $0,275 \pm 0,010 \text{ cm}^3$  TPN, pour la seconde de  $0,226 \pm 0,010 \text{ cm}^3$  TPN.

Les adsorptions-désorptions sont poursuivies jusqu'à ce que le dégagement d'eau devienne négligeable ; pour une injection, on observe alors l'égalité des volumes admis et désorbés. Les adsorptions ultérieures d'ammoniac permettent de mesurer la chaleur de fixation du réactif à 140 °C en l'absence de dégagement d'eau.

### b) Courbes microcalorimétriques

Un exemple de thermogrammes obtenus au cours d'un essai où  $\theta_1 = \theta_2$  (140 °C), est porté sur la figure 35.



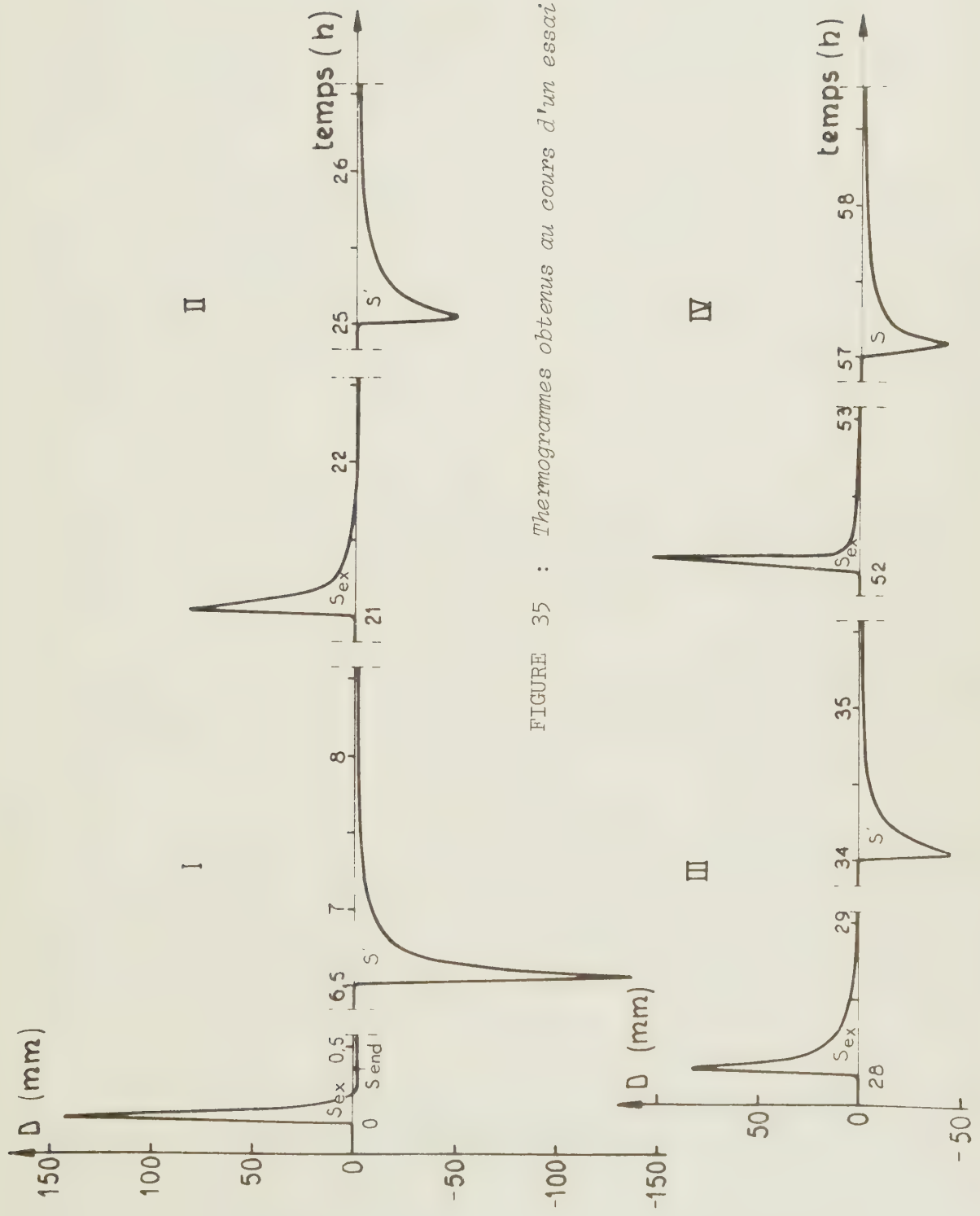


FIGURE 35 : Thermogrammes obtenus au cours d'un essai.





En raison de l'inertie thermique de l'appareil, ces courbes ne représentent pas le flux thermique instantané dégagé par la réaction. Pour des cinétiques relativement lentes, l'application de l'équation de TIAN-CALVET rappelée en annexe, permet de déduire le débit thermique du tracé des thermogrammes. Les calculs ont été effectués et les résultats relatifs aux 15 premières minutes ont été reportés sur la figure 36 où on a également tracé la variation de pression en fonction du temps.

Le premier thermogramme se caractérise par une pointe exothermique très prononcée, suivie d'un crochet endothermique très étalé. Le débit thermique maximum supérieur à  $3,6 \text{ cal.h}^{-1}$  est rapidement atteint, en une minute environ. Après 6 heures de contact, il est difficile de distinguer la déviation négative d'une dérive de ligne de base. Simultanément, la pression décroît rapidement, passe par un minimum après quelques instants, puis croît continuellement pendant 6 heures.

Le second thermogramme présente une pointe exothermique moins accentuée ; le flux thermique reste positif. La pression au-dessus de l'échantillon passe par un minimum après 9 minutes de contact, puis croît très lentement.

L'adsorption du troisième et du quatrième incrément se traduit par un flux de chaleur exothermique. La pression d'adsorption décroît rapidement avant d'atteindre une valeur constante.

Pour un écart  $\theta_1 - \theta_2 \approx 15^\circ\text{C}$ , les thermogrammes enregistrés ne montrent aucun accident apparent. En particulier, aucun crochet endothermique n'est décelable après fixation du premier incrément ; le dégagement d'eau se manifeste seulement sur l'enregistrement manométrique ; la pression décroît, passe par un minimum puis croît lentement.

La mesure des débits thermiques par microcalorimétrie est en bon accord avec les observations préliminaires relatives à la variation de température de l'échantillon. Lorsque la silice est soumise à l'action de l'ammoniac, on observe un dégagement de chaleur important, pendant un temps très court.



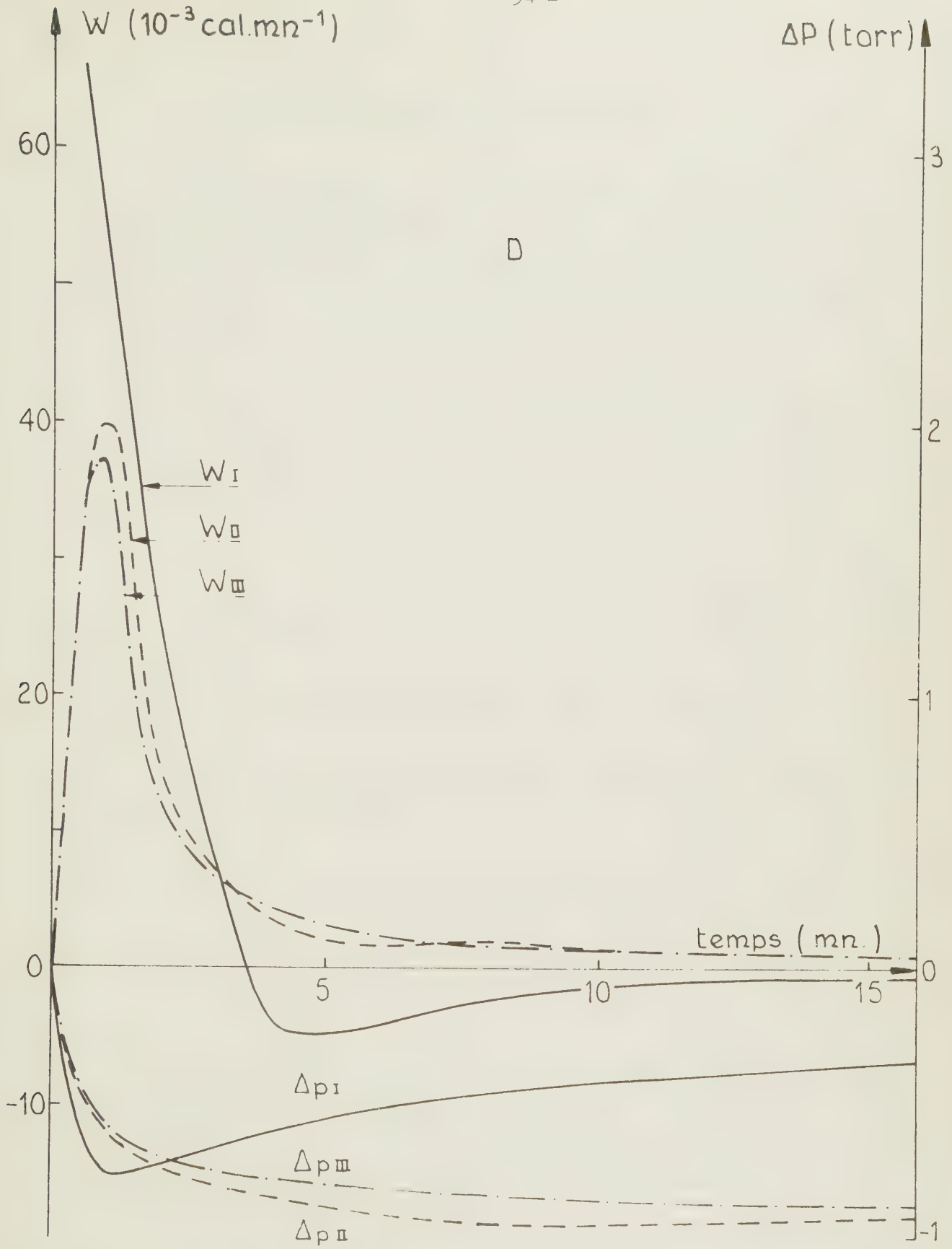


FIGURE 36 : Débit thermique  $W$  et variation de pression  $\Delta p$  enregistrés après admission des trois premiers incréments d'ammoniac sur un échantillon D déshydraté à  $140^\circ \text{C}$ .



c) Calcul des quantités de chaleur dégagée

Soit  $S_{\text{ex}}$  la surface du pic exothermique,  $S_{\text{end}}$  la surface du crochet endothermique,  $S$  la somme algébrique de ces deux quantités,  $S'$  la surface du pic de désorption. Les valeurs successives obtenues en planimétrant l'aire de ces surfaces ont été consignées dans le tableau XXI ainsi que les quantités  $n$  d'ammoniac adsorbé et  $n'$  de gaz désorbé.

Il ressort de l'examen de ce tableau que  $S'_{\text{I}} > S_{\text{I}}$ ,  $S'_{\text{II}} > S_{\text{II}}$  et  $S'_{\text{III}} > S_{\text{III}}$  ; cependant la somme  $S + S'$  diminue régulièrement et s'annule pour le quatrième incrément, les aires des pics d'adsorption et de désorption devenant égales à mieux de 3 %.

Il est possible, à partir de ces données, de déterminer la chaleur moyenne due au dégagement de l'eau.

Soit  $a$  l'équivalent de l'unité d'aire en calories.

Le pic d'adsorption représente la résultante d'un effet exothermique et d'un effet endothermique.

$$a.S = Q(\text{NH}_3 \text{ adsorbé}) + Q(\text{H}_2\text{O} \text{ dégagée en phase gazeuse})$$

La chaleur de désorption se décompose en :

$$a.S' = Q(\text{NH}_3 \text{ désorbé}) - Q(\text{H}_2\text{O} \text{ adsorbée}).$$

Pour les trois premiers incréments, la somme algébrique des chaleurs d'adsorption et de désorption est égale à :

$$a(S + S') = Q(\text{NH}_3 \text{ adsorbé}) + Q(\text{NH}_3 \text{ désorbé}) + Q(\text{H}_2\text{O} \text{ dégagée}) = \Delta Q$$

Puisqu'à 140 °C l'adsorption est réversible, la somme des chaleurs d'adsorption et de désorption de l'ammoniac est nulle.



Chaleur moyenne attribuée au dégagement d'eau

Première série  $\theta_1 = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$      $\theta_2 = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$     poids de silice anhydre 106 mg.

| N°  | S <sub>ex</sub> | S <sub>end</sub> | S<br>millimètres carrés | S'     | S + S' | n      | n'<br>micromoles | $\Delta n$ | $\frac{\Delta Q}{\Delta n}$<br>kcal.mole <sup>-1</sup> |
|-----|-----------------|------------------|-------------------------|--------|--------|--------|------------------|------------|--------------------------------------------------------|
| I   | - 455           | + 400            | - 55                    | + 1605 | + 1550 | + 12,5 | - 51,7           | - 39,2     | + 8,4                                                  |
| II  | - 500           | + 155            | - 345                   | + 760  | + 415  | + 12,0 | - 19,8           | - 7,8      | + 11,0                                                 |
| III | - 600           | ~ 0              | - 600                   | + 860  | + 260  | + 12,7 | - 17,7           | - 5,0      | + 10,8                                                 |
| IV  | - 585           | 0                | - 585                   | + 600  | + ~ 15 | + 12,1 | - 12,4           | - ~ 0,3    | ~ 10,5                                                 |

Deuxième série  $\theta_1 = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$      $\theta_2 = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$     poids de silice anhydre 112 mg.

|     |       |   |       |        |        |        |        |         |        |
|-----|-------|---|-------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|
| I   | - 566 | 0 | - 566 | + 1435 | + 870  | + 9,8  | - 39,6 | - 19,8  | + 9,2  |
| II  | - 666 | 0 | - 666 | + 995  | + 330  | + 10,4 | - 16,9 | - 6,5   | + 10,6 |
| III | - 734 | 0 | - 734 | + 884  | + 150  | + 10,0 | - 12,9 | - 2,9   | + 10,8 |
| IV  | - 675 | 0 | - 675 | + 685  | + ~ 10 | + 10,0 | - 10,2 | - ~ 0,2 | ~ 10,5 |





La chaleur correspondant au dégagement d'eau a été reportée dans le tableau XXI. Dans les calculs, on a négligé l'effet endothermique dû à la migration de l'eau interne ; la correction qui en résulterait est faible et diminue au cours du temps. La chaleur moyenne de désorption de l'eau reste très voisine de la chaleur de vaporisation à 140 °C, soit  $9,2 \text{ kcal.mole}^{-1}$  (84). Les molécules d'eau désorbées sont faiblement liées aux groupements hydroxyles superficiels.

Lorsque le dégagement d'eau a cessé, il est possible de déterminer la chaleur d'adsorption de l'ammoniac. La valeur obtenue pour les premiers taux de recouvrement, ( $15 \text{ kcal.mole}^{-1}$ ), est sensiblement plus élevée que celle mesurée sur des échantillons déshydratés à plus haute température ( $11 \text{ kcal.mole}^{-1}$ ).

L'écart moyen entre la chaleur d'adsorption de l'ammoniac et celle de désorption de l'eau est de l'ordre de 4 à 6  $\text{kcal.mole}^{-1}$  ; il est vraisemblablement suffisant pour entraîner un déplacement par l'ammoniac de l'eau faiblement liée aux groupes hydroxyles superficiels.



— 2 —

— : — : — : — : — : — : — : — : — : — :

\_\_\_\_\_

- La cellule étant isolée, l'ammoniac et l'eau sont piégés en A, puis dosés par chromatographie. Soient  $n(\text{NH}_3)_1$  et  $N(\text{H}_2\text{O})_1$  les valeurs obtenues.



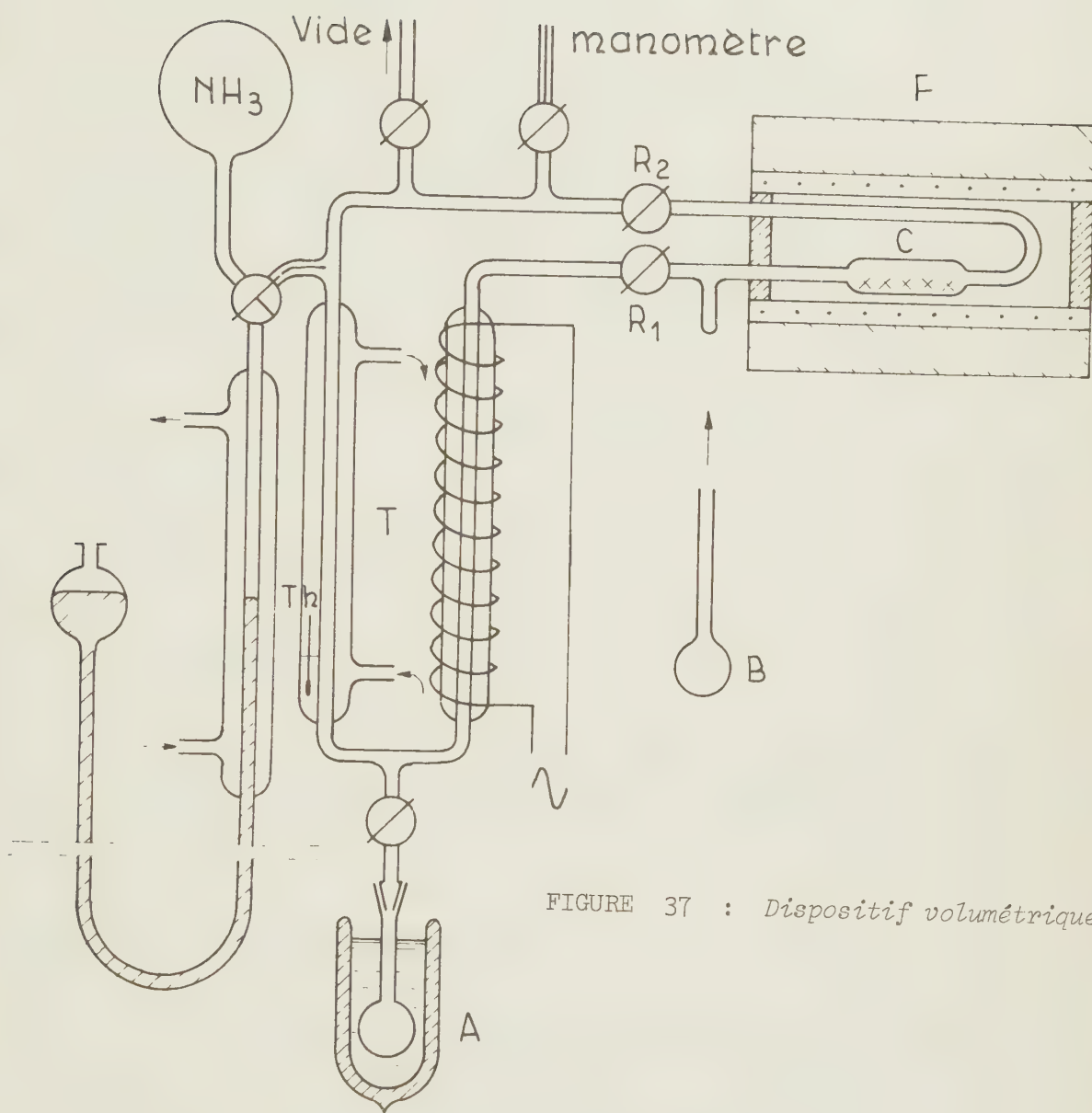


FIGURE 37 : Dispositif volumétrique.

- Les robinets  $R_1$  et  $R_2$  étant ouverts, on condense en A le contenu de la cellule puis on procède à l'analyse. Soient  $n(\text{NH}_3)_2$  et  $N(\text{H}_2\text{O})_2$  les résultats correspondants.

Pour des temps de contact courts, on condense simultanément le contenu de la cellule en B et du volume extérieur en A.



La quantité d'ammoniac chimisorbé est égale à :

$$n_o - n(\text{NH}_3)_1 - n(\text{NH}_3)_2$$

Sa valeur, nulle ou très faible, reste toujours inférieure à  $40 \mu\text{mole.g}^{-1}$ .

La quantité d'ammoniac physisorbé est donnée par :

$$n_o - n(\text{NH}_3)_1 - n'$$

$n'$  représentant la quantité d'ammoniac non adsorbé restant dans la cellule.  $n'$  est facile à évaluer :  $n' = (p - \epsilon) k$  ;  $k$  coefficient de volume mort et  $p$  pression à l'équilibre sont connus. On admet que la pression de vapeur d'eau est égale à  $\epsilon$ , tension de vapeur saturante correspondant au point le plus froid de l'appareil.

La perte en eau superficielle de l'échantillon sous l'action de l'ammoniac est égale à :

$$N(\text{H}_2\text{O})_1 + N(\text{H}_2\text{O})_2 - N_i$$

$N_i$  représentant la migration de l'eau interne.

## b) Résultats

A partir des mesures effectuées, il est possible de tracer les isothermes d'adsorption de l'ammoniac et d'étudier la déshydratation des échantillons.

### 1 - Tracé des isothermes d'adsorption

Sur la figure 38, on a porté pour une série d'essais les volumes d'ammoniac adsorbé à  $140^\circ\text{C}$  sur les silices D et M' déshydratées à la même température en fonction des pressions partielles. Les quantités de réactif ainsi fixées sous 200 et 400 torr sont comparées aux teneurs en hydroxyles superficiels déduction faite de l'eau moléculaire ; les points correspondants se situent sur les courbes des figures 14.

Lorsque la pression d'équilibre atteint 500 torr, on procède à une désorption totale et sur le même échantillon on trace incrément par incrément l'isotherme de réadsorption. Cette réadsorption est réversible, ainsi que nous avons pu le vérifier pour la silice D, et la quantité d'eau dégagée au cours de la seconde adsorption reste faible (5 % environ de la perte initiale). Pour la silice D, les courbes d'adsorption et de réadsorption sont nettement distinctes ; pour la silice M', elles sont pratiquement confondues.





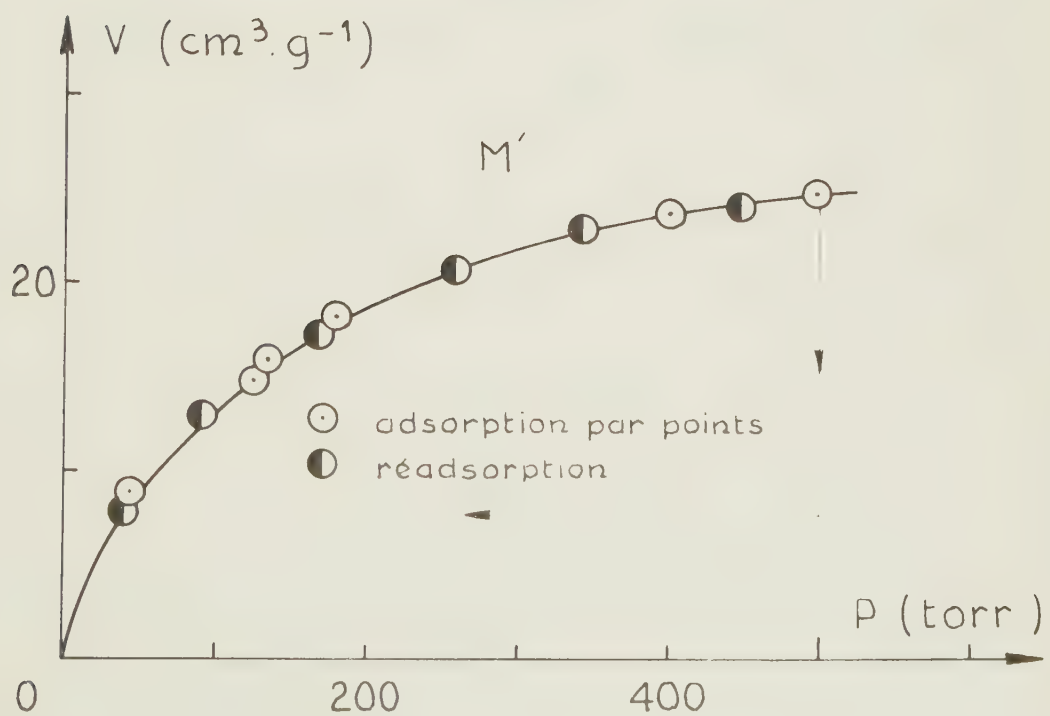
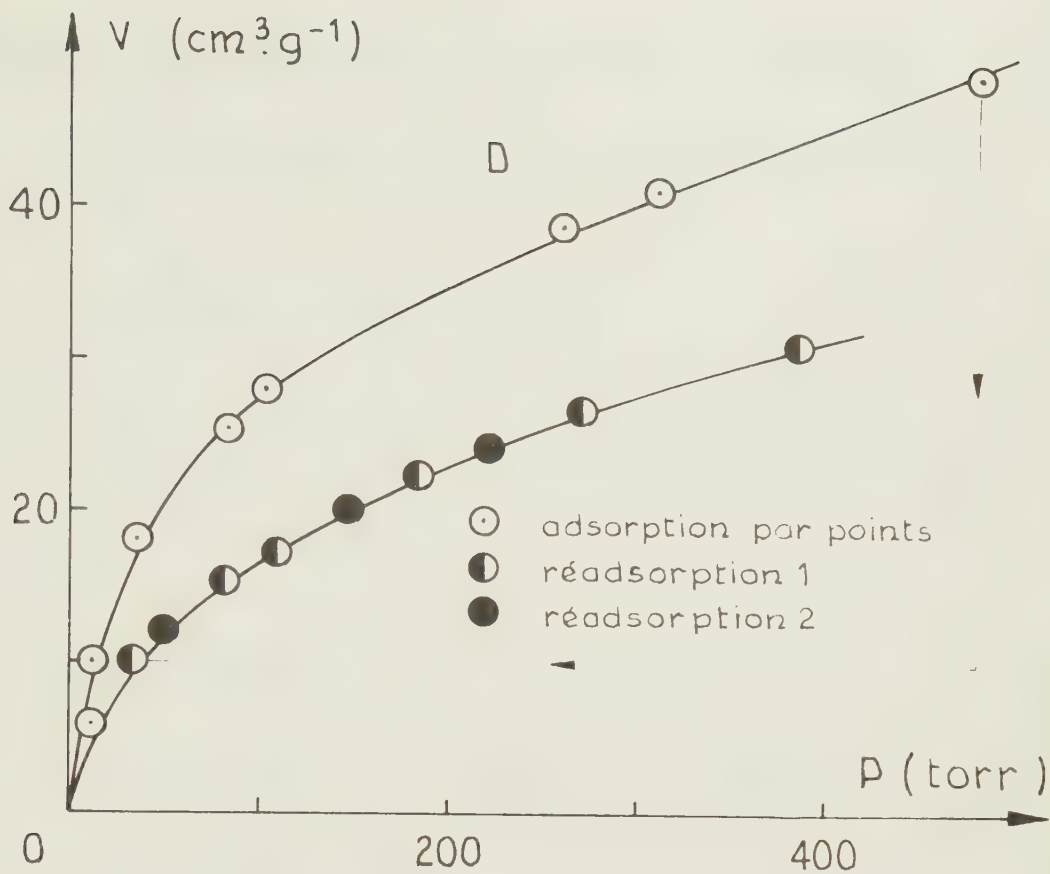


FIGURE 38 : Isothermes d'adsorption et de réadsorption de l'ammoniac à  $140^\circ\text{C}$  sur les silices D et M' déshydratées à la même température.



## 2 - Comparaison des quantités d'ammoniac adsorbé et d'eau dégagée

Les essais préliminaires mettent en évidence le comportement distinct des silices D et M'.

### Déshydratation de la silice M'

Ainsi qu'il ressort de l'examen de la figure 39, la perte en eau de la silice M' est sensiblement indépendante de la quantité d'ammoniac adsorbé.

La concordance des pertes en eau mesurée par thermogravimétrie et par chromatographie est satisfaisante (tableau XXII).

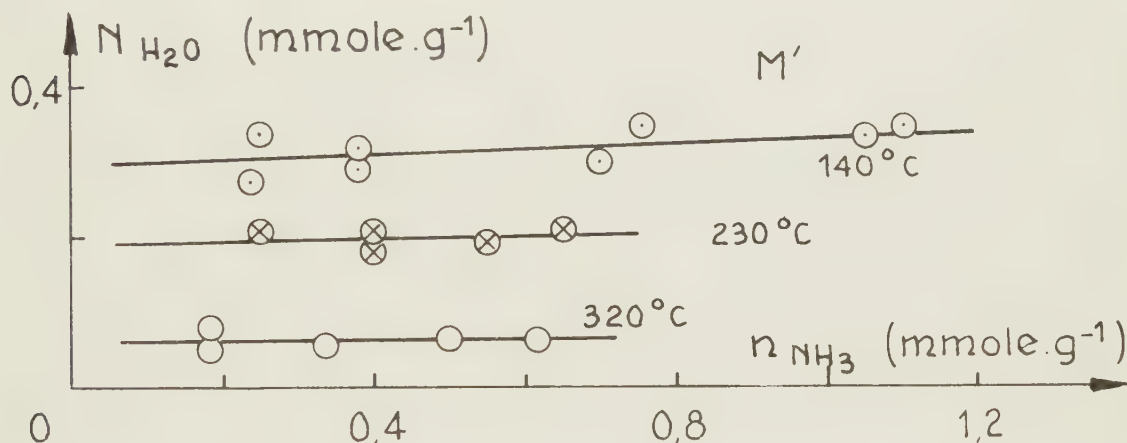


FIGURE 39 : Quantités d'ammoniac adsorbé et d'eau superficielle dégagée de la silice M', déshydratée puis traitée à la même température.

T A B L E A U XXII

Mesures de pertes en eau

| $\theta$ (°C) | Pertes en eau (mmole.g <sup>-1</sup> ) |                       |
|---------------|----------------------------------------|-----------------------|
|               | par chromatographie                    | par thermogravimétrie |
| 140           | 0,30                                   | 0,29                  |
| 230           | 0,20                                   | 0,24                  |



L'examen de la figure 39 montre en outre, que la perte en eau superficielle diminue lorsque la température de déshydratation augmente ; elle est très faible à 320 °C.

Les quantités d'eau désorbée du gel M' sous l'action de l'ammoniac ont été rapprochées des teneurs en eau moléculaire déterminées par spectrophotométrie sur une silice M par BAVEREZ (27,43) et sur une silice X par FRIPIAT (28). Ces résultats, ainsi que les densités en groupements silanols sont portés sur la figure 40. Les quantités d'eau moléculaire et d'eau désorbée sous l'action de l'ammoniac varient de manière similaire en fonction de la température de déshydratation ; les densités correspondantes sont comparables.

Par ailleurs, l'étude de la deutération des gels déshydratés à la température  $\theta$  et à 340 °C fournit une valeur maximale de l'eau moléculaire présente, valeur que nous avons comparée à la perte en eau sous l'action de l'ammoniac. L'examen du tableau XXIII montre qu'il y a correspondance entre ces deux quantités. Il apparaît donc que l'eau déplacée par l'ammoniac est de l'eau moléculaire. Ceci est à rapprocher des observations de HAIR et HERTL (85) qui, en étudiant par spectrométrie infrarouge l'adsorption de l'acétone sur des silices hydratées, ont été amenés à faire l'hypothèse que ce phénomène provoque un déplacement d'eau.

T A B L E A U    XXIII

Quantités maximales d'eau moléculaire (A) et quantités d'eau dégagée sous l'action de l'ammoniac (B) ( $\text{mmole.g}^{-1}$ )

| $\theta$ (°C) | (A)  | (B)  |
|---------------|------|------|
| 140           | 0,33 | 0,30 |
| 230           | 0,25 | 0,20 |
| 320           | 0,05 | 0,06 |
| 340           | 0,00 | -    |



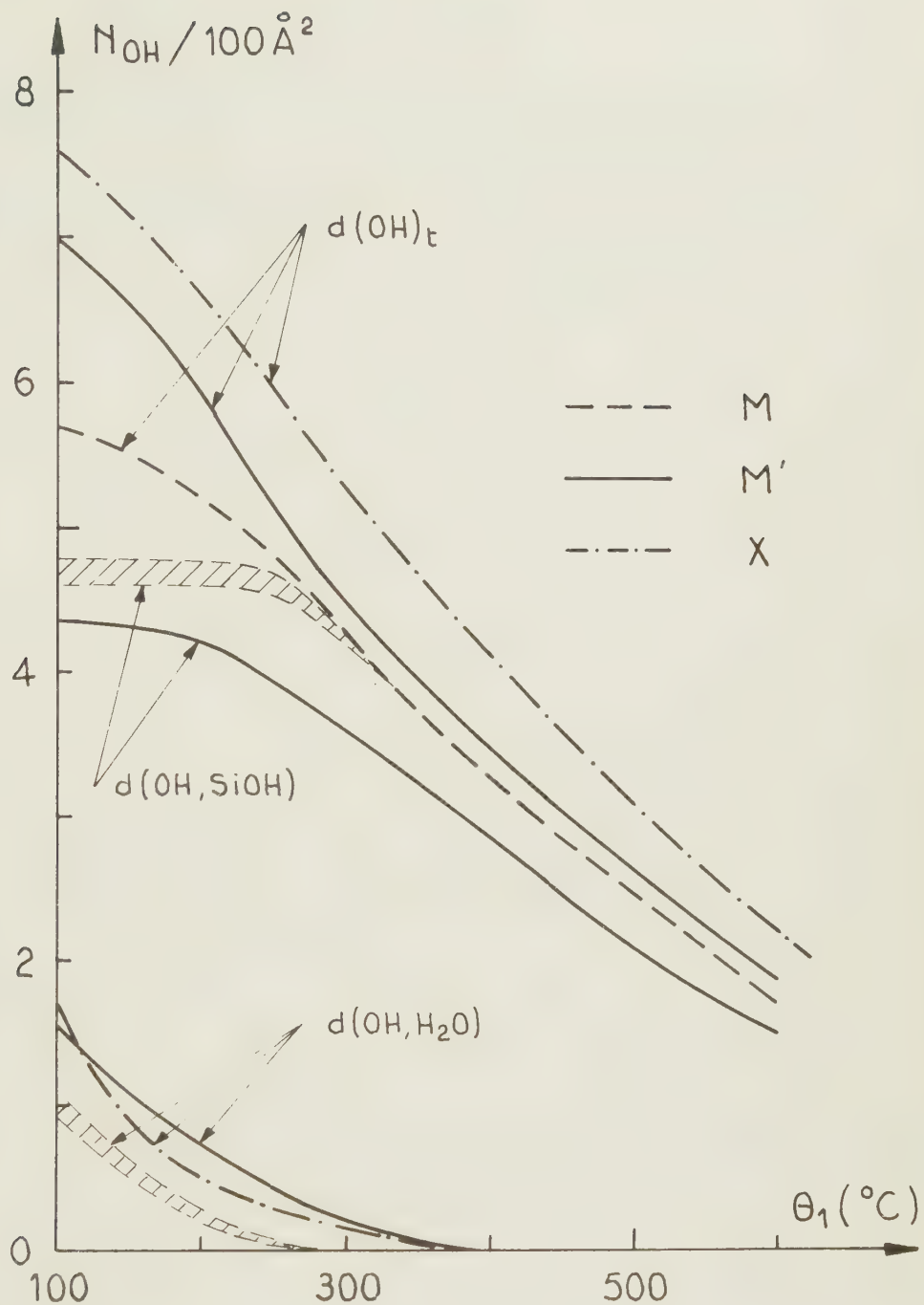


FIGURE 40 : Densité hydroxylique des trois silices M (BAVEREZ (43)), X (FRIPIAT (28)) et M'.

- $d_{OH\ t}$  densité de l'eau de constitution dosée par thermogravimétrie.
- $d_{(OH, H_2O)}$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{densité de l'eau moléculaire dosée par spectrométrie (M et X).} \\ \text{densité des hydroxyles correspondant à l'eau dégagée sous l'action} \\ \text{de l'ammoniac (M').} \end{array} \right.$
- $d_{(OH, SiOH)}$  densité des groupes silanols dosés par spectrométrie (M) ou par deutération (M').





Déshydratation de la silice D

Contrairement aux résultats observés pour la silice M', la quantité d'eau dégagée dépend de la quantité d'ammoniac fixé (figure 41).

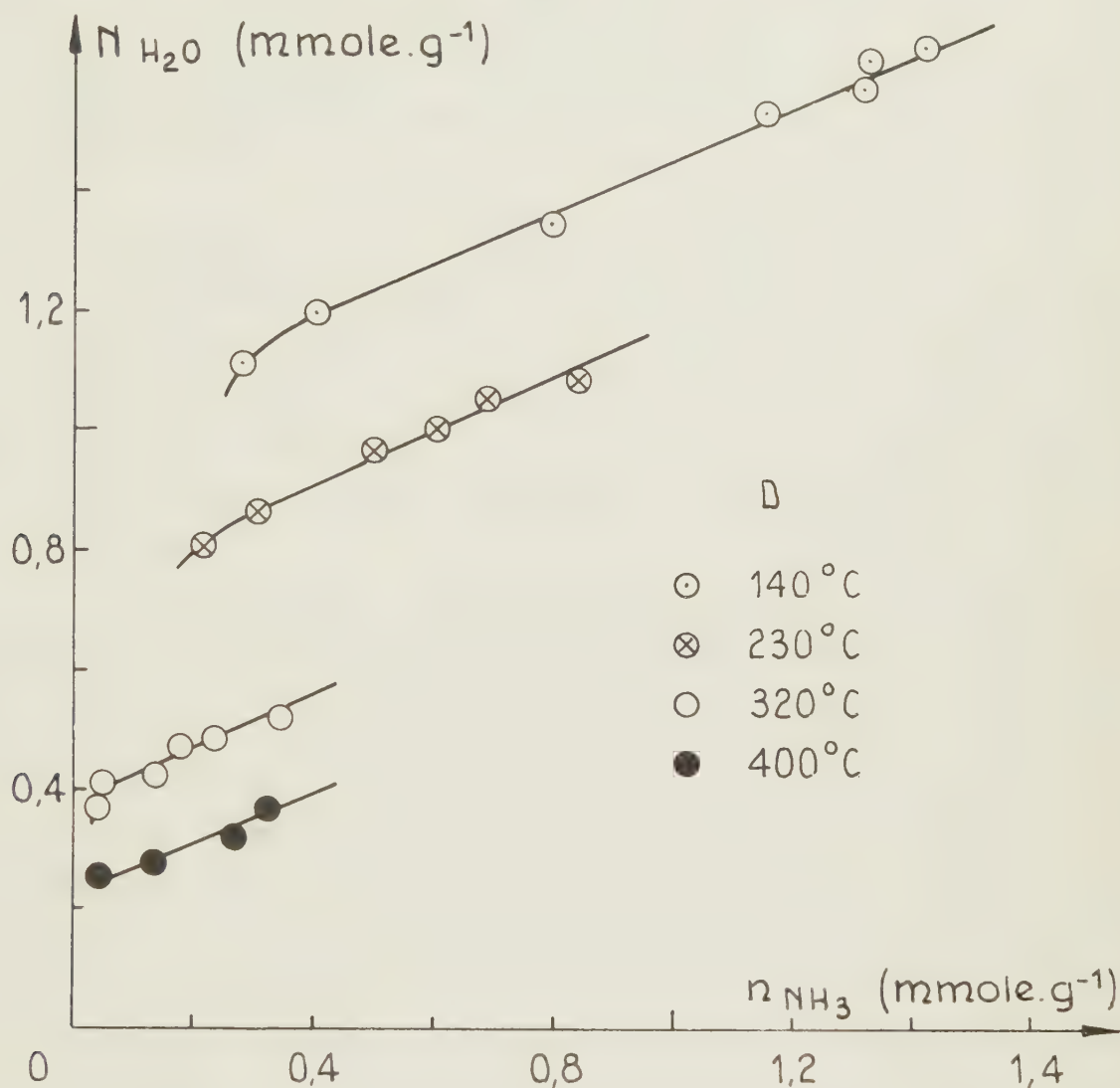


FIGURE 41 : Quantités d'ammoniac adsorbé et d'eau superficielle dégagée de la silice D déshydratée puis traitée à la même température.

Pour des températures de déshydratation et d'adsorption identiques (comprises entre 140 et 400 °C) et des temps de contact égaux (48 h.) on constate que l'adsorption de faibles incréments d'ammoniac entraîne tout d'abord un dégagement d'eau abondant. Pour les incréments suivants, la quantité d'eau dégagée devient relativement moins importante ; son augmentation est sensiblement proportionnelle à la quantité d'ammoniac adsorbé ; la pente du segment de droite correspondant est voisine de 1/2.



Par ailleurs, on observe que la perte en eau initiale est d'autant plus importante que la température est plus basse. On est conduit à penser que la déshydratation de la silice D résulte de deux processus :

- un déplacement d'eau moléculaire,
- une condensation d'hydroxyles, la fixation d'une molécule d'ammoniac correspondant environ au départ d'un hydroxyle.

Ces deux processus sont difficiles à séparer.

Si on déshydrate l'échantillon à température variable  $\theta_1$ , la température de traitement  $\theta_2$  restant constante ( $\theta_2 = 140^\circ\text{C}$ ) et si on reporte ensuite l'échantillon à la température  $\theta_1$  pour éliminer l'eau adsorbée, on note que la "pente" des courbes croît lorsque  $\theta_1$  décroît (figure 42) ; l'augmentation de la "pente" est donc liée à celle de la population hydroxylique.

Pour des temps de contact croissants, la "pente" augmente, puis devient constante et voisine de 1/2 lorsque la durée de l'essai est égale à 48 h. (figure 43) ; la prolongation ultérieure des essais pendant plusieurs jours laisse cette "pente" inchangée. Pour des temps inférieurs à 7 h., la quantité d'eau désorbée est sensiblement indépendante de la quantité d'ammoniac fixé : au début de l'adsorption, le dégagement d'eau moléculaire serait prépondérant. Pour des intervalles supérieurs à 7 h., les deux processus se poursuivraient simultanément, la condensation des hydroxyles devenant progressivement plus importante. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par thermogravimétrie ; le passage de l'un à l'autre processus coïncide avec le ralentissement de la variation de poids ; la lenteur de l'élimination observée entre 7 et 24 h. peut être due en partie à la diffusion de l'eau à travers les micropores.

Ainsi qu'on le sait, la déshydratation des silices poreuses conduit à la formation de ponts siloxanes et de "doubles ponts oxygène". Notre travail nous a conduit à attribuer la chimisorbtion de l'ammoniac aux "doubles ponts oxygène". Or, la présence de vapeur d'eau réhydrate ces sites au fur et à mesure de leur formation ; en conséquence, quand il y a dégagement d'eau, l'adsorption d'ammoniac est complètement réversible.



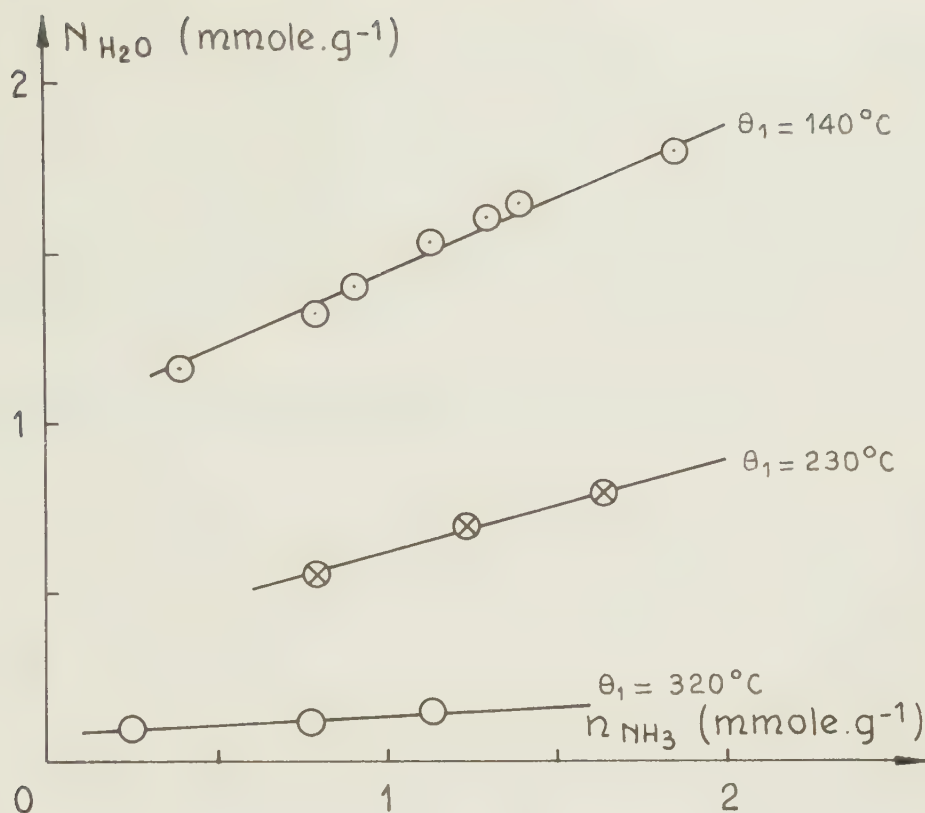


FIGURE 42 : Influence de la déshydratation sur la perte en eau de la silice D traitée par l'ammoniac à 140 °C.

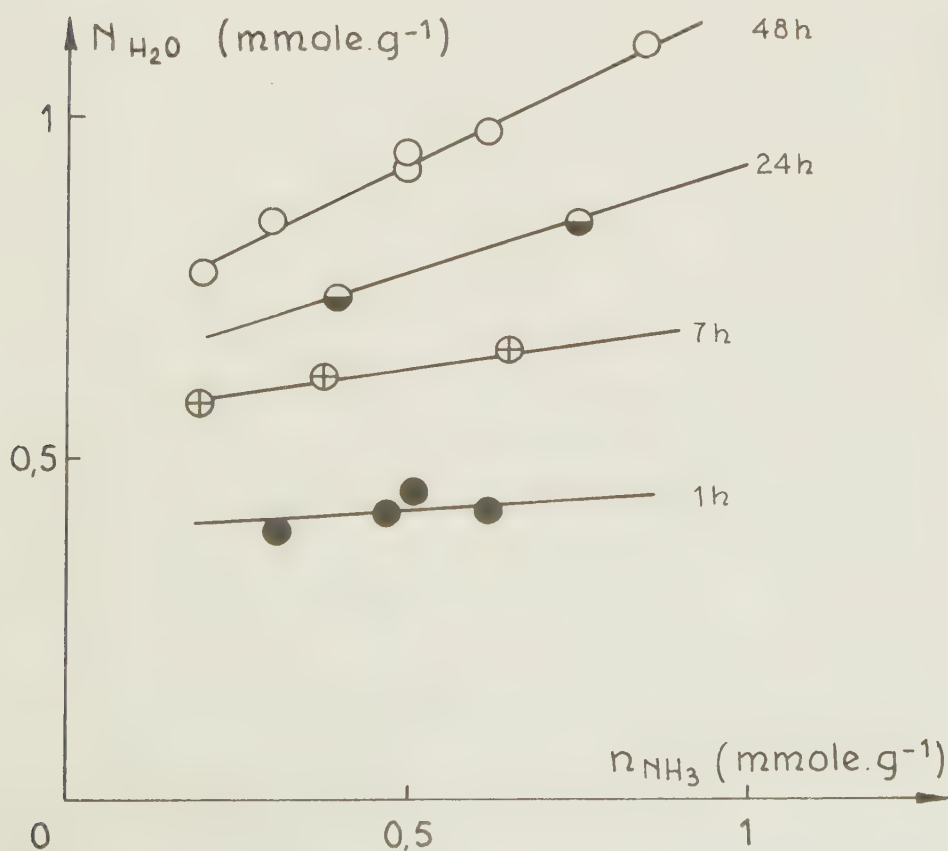


FIGURE 43 : Influence du temps de contact sur la perte en eau de la silice D déshydratée et traitée à 230 °C.



La formation de ponts siloxanes résulte de la condensation d'hydroxy-  
xyles voisins, ancrés sur des atomes de silicium appartenant à des particules  
différentes ; elle s'accompagne généralement d'une diminution de la surface  
B.E.T. accessible à l'azote et d'un frittage des échantillons. Nous avons donc  
poursuivi cette étude en comparant la texture poreuse des silices D et M' avant  
et après traitement par l'ammoniac.

## B - EVOLUTION DE LA TEXTURE POREUSE DES ECHANTILLONS

La cellule C, contenant un poids de silice traitée de l'ordre du  
gramme, est raccordée à un appareil B.E.T. Du tracé des isothermes d'adsorption  
de l'azote à  $-196^{\circ}\text{C}$  (figures 44 et 45) on déduit, par référence à l'échantil-  
lon vierge, les variations d'aire spécifique  $\Delta A$  et de volume poreux  $\Delta V$ .

Des essais préliminaires ont été effectués à  $140^{\circ}\text{C}$  sur des échan-  
tillons D et M' traités pendant 48 h. sous une pression de 370 torr d'ammoniac.  
A une perte en eau de 1,88 millimole correspond pour la silice D une diminution  
notable de l'aire et du volume poreux ( $\Delta A/A \approx 28\%$   $\Delta V/V \approx 22\%$ ). Cette diminu-  
tion est comparable à celle que l'on observe après un frittage thermique à des  
températures voisines de  $650^{\circ}\text{C}$ . Les modifications observées sont irréversibles,  
la texture ne peut être restaurée au cours d'une lente réhydratation de l'échan-  
tillon par de la vapeur saturante ; en effet les ponts siloxanes ne sont pas ré-  
hydratables. Par contre sur M', gel macroporeux, il ne se forme pratiquement pas  
de ponts siloxanes, donc on n'observe pas de variations d'aire spécifique.

Avant de poursuivre ce travail, il était nécessaire de s'assurer  
que la diminution d'aire était imputable à l'action de l'ammoniac ; en effet,  
certains travaux (86, 87) font mention d'un vieillissement accéléré de silices  
et de silice-alumines soumises à un chauffage prolongé en présence de vapeur  
d'eau. Sur un échantillon D, directement traité par de la vapeur saturante dans  
les mêmes conditions, nous avons observé, au contraire, une légère augmentation  
de l'aire spécifique et du volume poreux ( $\sim 5\%$ ).

Le frittage des échantillons s'accompagne d'une nette diminution de  
la microporosité. Pour D, l'aire cumulative des pores de rayons supérieurs à  $10\text{\AA}$   
passe de  $155\text{ m}^2$  avant traitement à  $125\text{ m}^2$  après traitement, alors que la varia-  
tion totale  $\Delta A$  est voisine de  $230\text{ m}^2$ . Cette variation est donc essentiellement  
due à une fermeture des capillaires de rayons inférieurs à  $10\text{\AA}$  (figure 46).





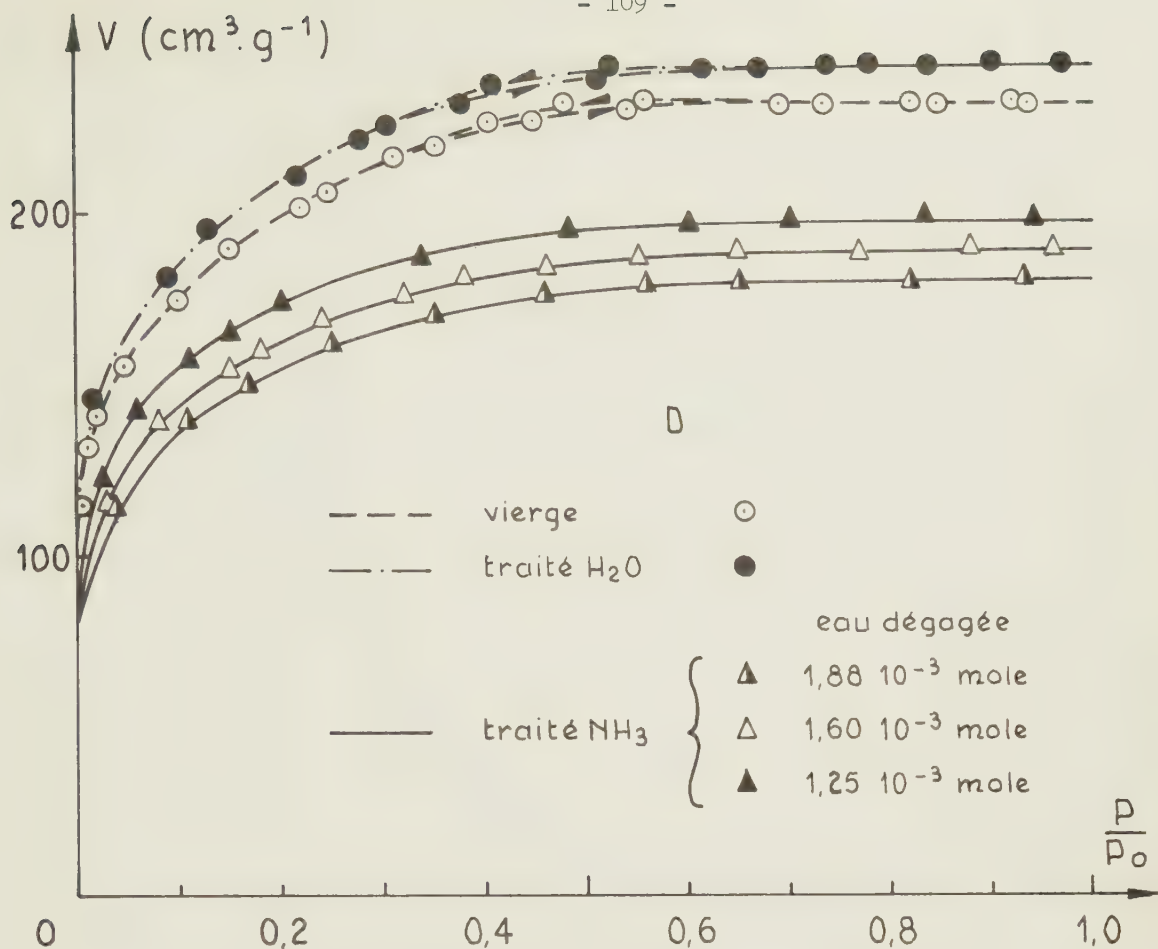


FIGURE 44 : Isothermes d'adsorption de l'azote à  $-196^{\circ}\text{C}$  sur la silice D avant et après traitements.

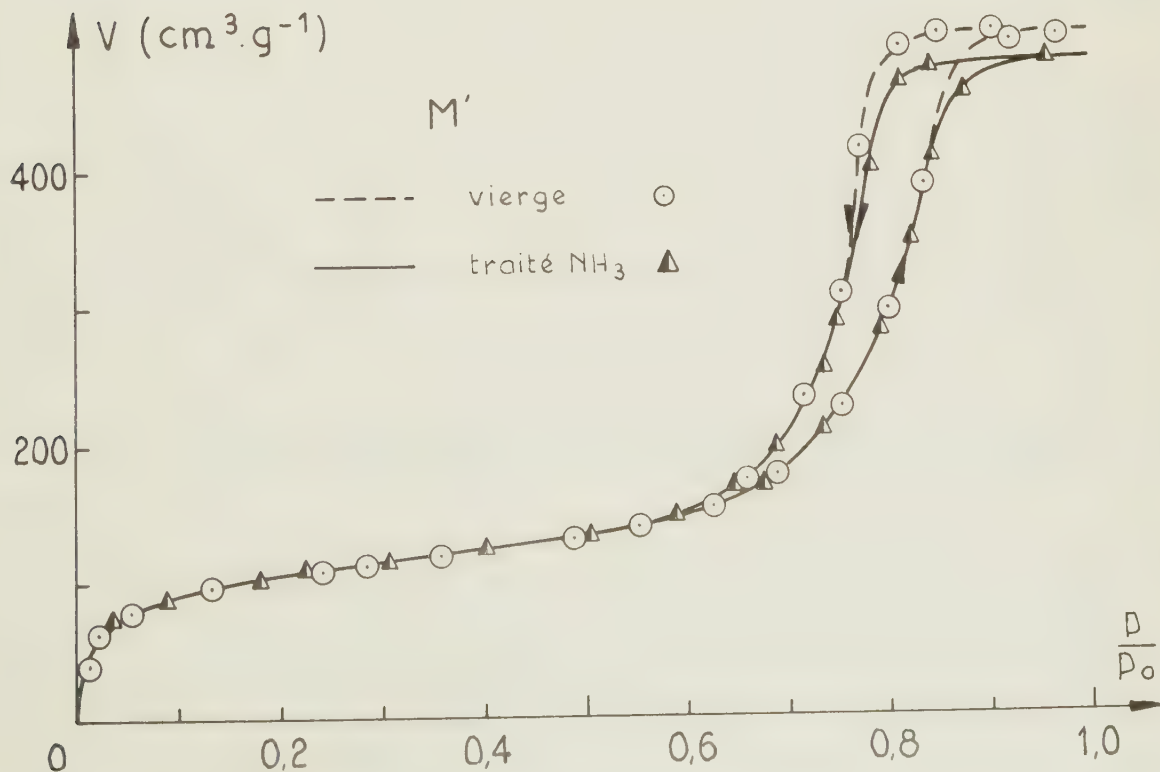


FIGURE 45 : Isothermes d'adsorption de l'azote à  $-196^{\circ}\text{C}$  sur la silice M' avant et après traitements.



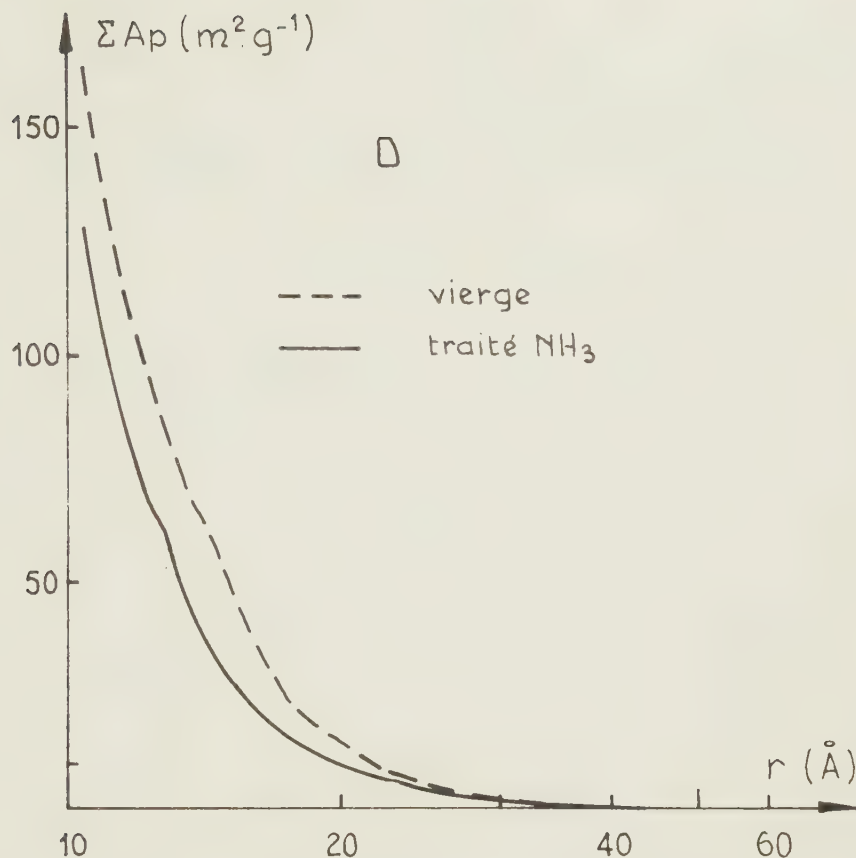


FIGURE 46 : Variation de l'aire cumulative des pores de la silice D avant et après traitement.

Les modifications de texture de la silice D sont à rapprocher de la contraction des verres microporeux traités par des composés polaires ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), observée par FOLMAN et YATES à l'aide d'un interféromètre différentiel (54). JAMES et HARWARD (88) ont également constaté sur des clichés de diffraction de rayons X une diminution du paramètre C de montmorillonites après traitement par l'ammoniac.

#### C - RAPPORT ENTRE LES VARIATIONS D'AIRES SPECIFIQUES ET LES QUANTITES D'EAU DEGAGEE

L'étude précédente a été poursuivie en faisant varier d'une part la température de l'essai (de 140 à 400 °C), d'autre part la pression de réactif (de 22 à 370 torr), donc la quantité d'ammoniac adsorbé. Les résultats, consignés dans le tableau XXIV, montrent que la perte en eau  $\text{N}(\text{H}_2\text{O})$  et la variation d'aire spécifique  $\Delta A$  évoluent dans le même sens ; quelques isothermes d'adsorption d'azote, tracées sur des échantillons déshydratés à divers degrés ont été reportées sur la figure 44 à titre d'exemple.



La fermeture de la microporosité peut être attribuée à la formation de ponts siloxanes, qui entraîne le départ d'une certaine quantité d'eau superficielle. Si  $d_{\text{OHs}}$  est la densité d'hydroxyles superficiels, on peut comparer  $\frac{1}{2} d_{\text{OHs}} \cdot \Delta A$  à la quantité d'eau superficielle éliminée  $N(\text{H}_2\text{O})$ .

T A B L E A U XXIV

Estimation des pertes en eau de la silice D, dues à la condensation des hydroxyles ( $\frac{1}{2} d_{\text{OHs}} \cdot \Delta A$ ) et au déplacement de l'eau moléculaire  $\left[ N(\text{H}_2\text{O}) - \frac{1}{2} d_{\text{OHs}} \cdot \Delta A \right]$

| $\theta$ (°C) | $P_{\text{NH}_3}$<br>torr | $\Delta A$<br>$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | perte en eau ( $\text{mmole} \cdot \text{g}^{-1}$ ) |                                            |                                                                                   |
|---------------|---------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|               |                           |                                                | $N(\text{H}_2\text{O})$                             | $\frac{1}{2} d_{\text{OH}} \cdot \Delta A$ | $\left[ N(\text{H}_2\text{O}) - \frac{1}{2} d_{\text{OH}} \cdot \Delta A \right]$ |
| 140           | 370                       | 230                                            | 1,85                                                | 0,77                                       | 1,08                                                                              |
|               | 237                       | 210                                            | 1,75                                                | 0,71                                       | 1,04                                                                              |
|               | 170                       | 200                                            | 1,63                                                | 0,67                                       | 0,96                                                                              |
|               | 160                       | 190                                            | 1,60                                                | 0,64                                       | 0,96                                                                              |
|               | 90                        | 175                                            | 1,52                                                | 0,59                                       | 0,93                                                                              |
|               | 38                        | 165                                            | 1,30                                                | 0,55                                       | 0,75                                                                              |
|               | 22                        | 160                                            | 1,20                                                | 0,54                                       | 0,66                                                                              |
| 230           | 470                       | 190                                            | 1,07                                                | 0,59                                       | 0,48                                                                              |
|               | 360                       | 170                                            | 1,05                                                | 0,53                                       | 0,52                                                                              |
|               | 260                       | 160                                            | 0,95                                                | 0,50                                       | 0,45                                                                              |
|               | 152                       | 140                                            | 0,78                                                | 0,44                                       | 0,34                                                                              |
| 320           | 453                       | 175                                            | 0,53                                                | 0,43                                       | 0,10                                                                              |
|               | 174                       | 145                                            | 0,43                                                | 0,36                                       | 0,07                                                                              |
| 400           | 340                       | 175                                            | 0,35                                                | 0,35                                       | $\sim 0,0$                                                                        |

En accord avec les résultats de BAVEREZ et de FRIPIAT (27, 28), on a admis que  $d_{\text{OHs } 140}$  était égal à  $d_{\text{OHs } 200}$ .



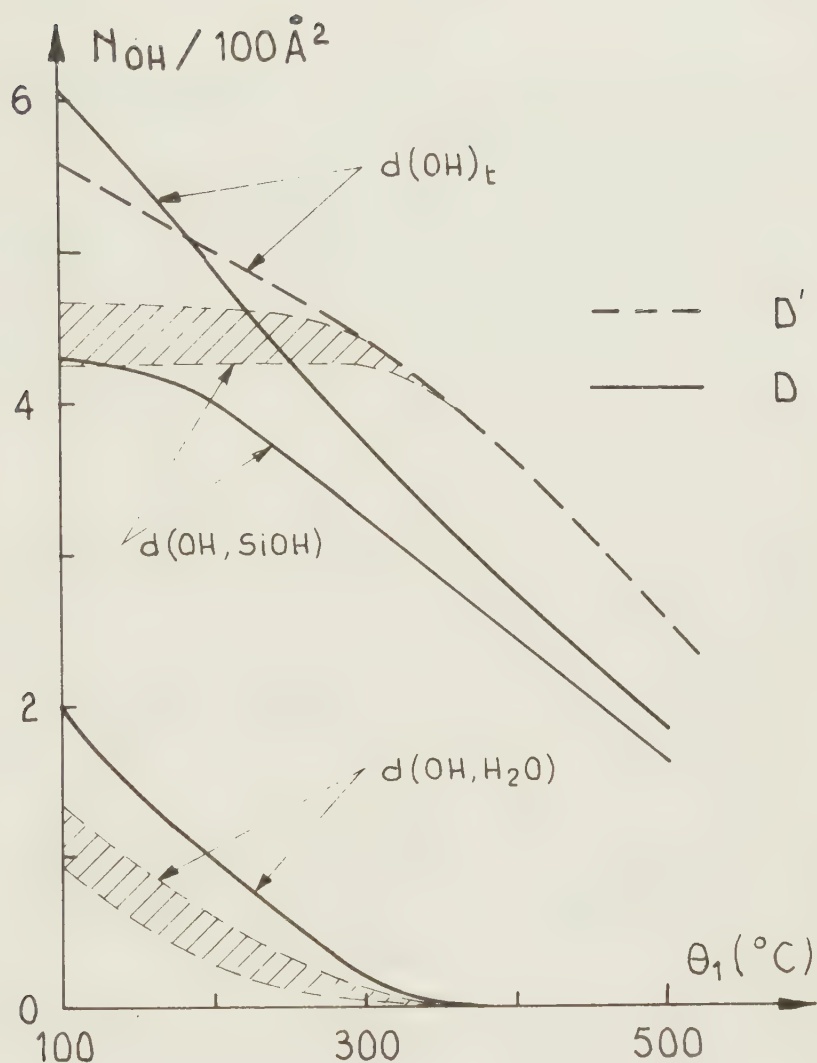


FIGURE 47 : Densité hydroxylique des deux silices D' (BAVEREZ (43)) et D.

$d_{OH \ t}$  densité de l'eau de constitution dosée par thermogravimétrie.

$d'_{(OH, H_2O)}$  { densité de l'eau moléculaire dosée par spectrométrie (D').  
densité des hydroxyles correspondant à l'eau dégagée sous l'action  
de l'ammoniac (D).

$d_{(OH, SiOH)}$  densité des groupes silanols dosés par spectrométrie (D') ou par  
deutération (D).





Pour une température définie, égale à 140 ou 230 °C, la différence  $[N(H_2O) - \frac{1}{2} d_{OH} \cdot \Delta A]$  croît lorsque la quantité d'ammoniac adsorbé augmente puis tend vers une limite.

Lorsque la température varie de 140 à 400 °C, cette limite diminue progressivement, puis s'annule lorsque  $\theta$  devient supérieur à 320 °C. La valeur de cette limite correspond vraisemblablement à l'eau moléculaire déplacée sous l'action de l'ammoniac. Comme précédemment pour la silice M', on a rapproché ces valeurs de celles que BAVEREZ (43) a déterminées sur un échantillon D' microporeux ; compte tenu de ce que les échantillons sont différents, l'accord est satisfaisant (figure 47).

En résumé, l'étude volumétrique permet de proposer des mécanismes pour le dégagement d'eau sous l'action de l'ammoniac.

Les différences observées peuvent être interprétées à partir de la texture des échantillons.

La déshydratation de la silice M' macroporeuse correspond essentiellement à un départ d'eau moléculaire ; on n'observe pas de frittage des échantillons.

La déshydratation de la silice D microporeuse résulte de deux processus : un dégagement d'eau moléculaire et une condensation des hydroxyles, situés sur des particules de silice distinctes. Cette condensation entraîne une fermeture des capillaires de rayons inférieurs à 10 Å, d'où un frittage qui explique la lenteur de la migration de l'eau désorbée.

Les déterminations calorimétriques montrent que pour les premiers incréments d'eau désorbée l'effet énergétique est relativement faible, environ 10 kcal.mole<sup>-1</sup>, ce qui indique que l'eau moléculaire dégagée est faiblement liée aux hydroxyles superficiels.



## C O N C L U S I O N

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Le but de ce travail était d'étudier les modes de fixation de l'ammoniac sur les silices poreuses, la nature des sites d'adsorption correspondants, et de préciser s'il existe ou non une adsorption irréversible propre à la silice, phénomène encore fortement controversé.

Les essais ont été effectués sur deux silices industrielles D et M', respectivement micro et macroporeuse ainsi que sur deux échantillons préparés au laboratoire, de teneur connue en aluminium. Pour chacun d'eux, on a étudié l'évolution de la texture poreuse en fonction de la température du traitement thermique, dosé l'eau de constitution et les groupements superficiels : hydroxyles, "doubles ponts oxygène".

Nos résultats montrent que, contrairement aux conclusions de nombreux travaux antérieurs, l'adsorption irréversible de l'ammoniac sur les silices n'est pas uniquement liée à la présence d'aluminium. On doit effectivement distinguer deux types de sites d'adsorption irréversible :

1 - des sites liés à la présence d'aluminium, sur lesquels l'ammoniac se chimisorbe avec une énergie comprise entre 48 et 30 kcal.mole<sup>-1</sup>,

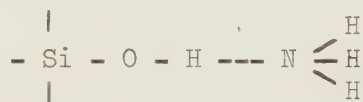
2 - des sites indépendants de la présence d'aluminium, constitués par les "doubles ponts oxygène" sur lesquels l'ammoniac se fixe avec une énergie comprise entre 30 et 15 kcal.mole<sup>-1</sup>, selon le schéma suivant,





En effet, pour une température d'adsorption donnée, il existe un rapport constant entre les quantités d'ammoniac irréversiblement fixé et le nombre de "doubles ponts" dosés ; ce rapport diminue lorsque la température d'adsorption augmente, il tend vers 0 lorsque les températures d'adsorption et de déshydratation deviennent égales.

L'adsorption réversible a lieu sur les hydroxyles. L'ordre de grandeur des chaleurs d'adsorption ( $15 \text{ kcal.mole}^{-1}$  à  $30^\circ\text{C}$ ,  $11 \text{ kcal.mole}^{-1}$  à  $150^\circ\text{C}$ ) est compatible avec la formation d'une liaison hydrogène par l'intermédiaire de l'atome d'azote, hypothèse qui a été avancée par différents auteurs à partir de l'examen de spectres infrarouge :



Cependant le comportement de la population hydroxylique au cours de l'adsorption n'est pas homogène. On a mis en évidence trois types d'hydroxyles, pour lesquels les effets thermiques qui accompagnent l'adsorption diffèrent de  $2 \text{ kcal.mole}^{-1}$  environ : les hydroxyles liés, présents à basse température, sont plus énergétiques que les hydroxyles libres présents à haute température.

De plus, les groupes hydroxyles qui proviennent de l'ouverture des "doubles ponts" constituent également des sites préférentiels d'adsorption réversible.

Lorsque l'écart entre les températures d'adsorption et de déshydratation est faible ou nul, l'adsorption est réversible. Elle est alors fréquemment accompagnée d'un dégagement d'eau.

Pour des températures d'adsorption et de déshydratation voisines et inférieures à  $350^\circ\text{C}$ , quelle que soit la texture poreuse de la silice, on observe un dégagement d'eau que l'on interprète par une élimination de l'eau moléculaire. La chaleur moyenne correspondant à la désorption de l'eau est en accord avec cette hypothèse.



A ce phénomène, se superpose, dans les silices ultramicroporeuses une condensation des hydroxyles liés. L'ammoniac, en se fixant sur deux hydroxyles voisins, situés sur deux particules élémentaires distinctes mais proches l'une de l'autre provoque une contraction puis un frittage de l'échantillon. L'ammoniac joue ainsi le rôle d'un véritable catalyseur de frittage, dont l'effet est comparable à celui de la vapeur d'eau.

L'adsorption de l'ammoniac sur la silice est donc un phénomène complexe : elle comporte plusieurs modes de fixation que nous avons pu mettre en évidence, en déterminant simultanément les quantités de réactif fixé réversiblement et irréversiblement ainsi que les effets thermiques correspondants. Les précisions acquises dans ce travail doivent être à même d'éclairer le comportement de ce réactif vis à vis d'autres surfaces hydroxylées.





## A N N E X E S



1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840.

Pour éliminer les dérives, deux cellules calorimétriques sont montées en opposition, l'une contenant l'échantillon à étudier, l'autre un échantillon témoin (montage différentiel). L'appareil utilisé comporte deux groupes de cellules jumelées, ce qui élimine les dissymétries thermiques.

B - EXPRESSION DE LA PUISSANCE CALORIFIQUE - EQUATION DE TIAN-CALVET

Soit  $W$  la puissance calorifique émise à l'instant  $t$ .

Une partie est perdue sous forme d'un flux de chaleur qui sort de la cellule et qui est proportionnel à la différence de température entre les deux enceintes,  $\theta = \theta_i - \theta_e$  ; on a donc :  $\phi = p. \theta$ .



L'autre partie sert à élever la température de l'enceinte interne de  $d\theta_i$  : si  $\mu$  est la capacité calorifique de l'enceinte interne, la puissance ainsi dépensée est égale à  $\mu \cdot \frac{d\theta}{dt}$

$$W = p \cdot \theta + \mu \cdot \frac{d\theta}{dt}$$

Les déviations  $D$  du galvanomètre sont proportionnelles à  $\theta$

$$D = g \cdot \theta$$

d'où l'on déduit que :

$$W = p \cdot \frac{D}{g} + \frac{\mu}{g} \frac{dD}{dt}$$

Le microcalorimètre est utilisé soit en intégrateur, soit en oscillographe.

#### C - EMPLOI EN INTEGRATEUR - MESURES DES QUANTITES DE CHALEUR DEGAGEES

L'emploi en intégrateur permet de déterminer la quantité de chaleur dégagée entre deux instants  $t$  et  $t'$ , correspondant au début et à la fin de l'adsorption d'un incrément de réactif. En intégrant la puissance instantanée entre  $t$  et  $t'$  on obtient :

$$\left( Q \right)_t^{t'} = \int_t^{t'} \frac{p}{g} \cdot D \cdot dt + \int_t^{t'} \frac{\mu}{g} \cdot dD$$

Soit  $v$  la vitesse de déroulement du papier supposée constante.

$$v \int_t^{t'} D \cdot dt \text{ représente l'aire comprise entre la courbe enregistrée et l'axe des temps. Par ailleurs, si } t \text{ et } t' \text{ correspondent au début et à}$$

la fin du phénomène,  $\int_t^{t'} dD$  est nulle ; la chaleur dégagée est directement proportionnelle à l'aire du pic enregistré :

$$\left( Q \right)_t^{t'} = a \cdot A$$

La constante  $a = \frac{p}{g \cdot v}$  est déterminée au cours de l'étalonnage.



### Etalonnage de l'appareil utilisé en intégrateur

Les thermogrammes correspondant à l'apport par effet JOULE de quantités de chaleur connues sont enregistrés puis planimétrés.

#### a) Dispositif expérimental

La résistance d'étalonnage est constitué par un fil de nikrotal ( $\phi = 45 \cdot 10^{-2}$  mm) bobiné sur un croisillon de réfractaire ; les sorties de l'enroulement sont brasées sur deux fils d'argent ( $\phi = 10^{-2}$  mm) qui sont eux-mêmes soudés à deux fils de cuivre gainés d'amiante et reliés au circuit extérieur. Le calcul montre que compte tenu de la conductibilité thermique respective de l'argent et du pyrex, la perte de chaleur par conduction est du même ordre de grandeur que celle qui se produit au cours des manipulations dans la cellule de mesure. La valeur de la résistance, mesurée au pont de LEEDS et NORTHRUP, est égale à  $747,8 \pm 0,2$  ohms à 30 °C.

Le courant est fourni par une alimentation stabilisée TACUSSEL, type GCR, telle que  $\Delta i/i = 0,05$  %. Le temps est mesuré à  $10^{-2}$  seconde près, grâce à un chronomètre électronique TACUSSEL, type DEKATIM.

#### b) Résultats

Pour des temps de passage dans la résistance étalonnée suffisamment faibles, variant de 10 à 20 secondes, on obtient des pics de chaleur analogues à ceux enregistrés au cours des essais. La valeur du rapport  $p/g$  a été déterminée à 30 et à 150 °C pour les deux galvanomètres ; on donne les valeurs du coefficient  $a$  pour deux vitesses de déroulement du papier utilisées selon les phénomènes observés (tableau XXV).

A 30 °C, l'écart à la valeur moyenne, déterminé à partir de douze mesures, est égal à  $\pm 0,015 \cdot 10^{-6}$  cal.  $s^{-1} \cdot mm^{-1}$ . A 150 °C, l'erreur est légèrement supérieure, en raison des fuites thermiques plus importantes.





T A B L E A U    XXV

Valeurs des coefficients d'étalonnage à 30 et à 150 °C.

|                                           | $\frac{p}{g} (10^{-6} \text{ cal. s}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1})$ | $a (10^{-6} \text{ cal. mm}^{-2})$<br>$v = 50 \text{ mm.h}^{-1} \quad v = 5 \text{ mm.mn}^{-1}$ |      |
|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| $\theta_e = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  |                                                                  |                                                                                                 |      |
| galvanomètre I                            | 2,71                                                             | 195                                                                                             | 32,5 |
| galvanomètre II                           | 2,82                                                             | 203                                                                                             | 33,8 |
| $\theta_e = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ |                                                                  |                                                                                                 |      |
| galvanomètre I                            | 2,75                                                             | 198                                                                                             | 33,0 |
| galvanomètre II                           | 2,88                                                             | 207                                                                                             | 34,5 |

D - EMPLOI EN OSCILLOGRAPHE - MESURE DES DEBITS THERMIQUES

L'enregistrement des déviations galvanométriques fournit des thermogrammes  $D = f(t)$ . La détermination de la puissance dégagée  $W$ , en fonction du temps, permet de tracer la courbe thermocinétique du phénomène étudié. D'après les résultats précédents, la puissance est égale à :

$$W = \frac{p}{g} \cdot D + \frac{\mu}{g} \frac{dD}{dt}$$

$$\text{ou} \quad W = \frac{p}{g} \left( D + \frac{\mu}{g} \frac{dD}{dt} \right)$$

une étude plus élaborée montre que  $\mu/p$  représente la constante de temps  $\tau$  de l'appareil.

Au coefficient  $p/g$  près, la courbe thermocinétique se déduit de la courbe enregistrée par addition à chaque ordonnée du produit de  $\tau$  par la pente de la courbe au temps considéré. Pour des phénomènes lents,  $dD/dt$  est faible, le thermogramme représente directement la cinétique du dégagement de chaleur.



### Etalonnage en oscillographe

Outre  $p/g$ , déterminé précédemment, il est nécessaire de connaître  $\tau$ .

D'après CAMIA (94), l'équation d'un thermogramme s'exprime en fonction du temps par une série d'exponentielles :

$$D = a_1 \exp \left( - \frac{t}{\tau_1} \right) + a_2 \exp \left( - \frac{t}{\tau_2} \right) + a_3 \exp \left( - \frac{t}{\tau_3} \right) + \dots$$

où  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  et  $\tau_3$  représentent des constantes de temps de durées décroissantes et  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  des coefficients constants dès que cesse l'apport de chaleur.

Après un temps suffisamment long, au cours du retour à l'équilibre thermique,  $D = a_1 \exp \left( - \frac{t}{\tau_1} \right)$ . De la pente de la droite  $\log D = f(t)$ , on déduit la première constante de temps.

Il est nécessaire de rappeler que  $\tau$  dépend de la capacité calorifique de l'enceinte et de son contenu. Pour procéder à sa détermination, dans des conditions aussi proches que possible de celles des mesures, nous avons fourni une quantité de chaleur connue, due à l'adsorption réversible d'incrémentes d'ammoniac sur 100 mg de silice macroporeuse préalablement déshydratée à 700 °C. La valeur moyenne de  $\tau$  déterminée graphiquement est 180 secondes ; c'est cette valeur que nous avons utilisée dans le calcul des débits thermiques relatifs à l'adsorption d'ammoniac et au dégagement d'eau.



TECHNIQUE CHROMATOGRAPHIQUE  
ANALYSE DES MELANGES EAU-AMMONIAC

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Le dosage des mélanges eau-ammoniac est délicat, en raison de la polarité des deux corps et de leur forte affinité.

Les progrès effectués depuis quelques années en chromatographie, spécialement dans la préparation des colonnes, permettent actuellement le dosage de mélange de corps polaires (95). Les méthodes proposées sont de deux types :

- séparation sur une phase stationnaire polaire,
- séparation par des grilles moléculaires.

Les grilles moléculaires employées, constituées par des copolymères organiques (éthylvinylbenzène ponté par du divinylbenzène), présentent une texture poreuse très homogène (96). Lorsque nous avons effectué cette étude, ces composés, vendus sous le nom de Porapak, n'étaient pas encore commercialisés.

Nous avons donc utilisé la première méthode consistant à injecter le soluté sur un support inerte imprégné par une phase stationnaire polaire. Un tel procédé a été utilisé avec succès par LANDAULT et GUIOCHON (97) ainsi que par quelques autres chercheurs (98, 99, 100, 101) pour doser des mélanges aqueux d'amines.

La phase stationnaire est un polyéthylèneglycol, de poids moléculaire élevé, de formule  $\text{OH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ , vendu sous le nom de Carbowax. Le téflon ou polytétrafluoroéthylène est choisi comme support en raison de sa grande inertie. En accord avec les travaux précédents, nous avons adopté un taux d'imprégnation compris entre 19 et 21 %.



T A B L E A U    XXVI

Résumé des conditions expérimentales de l'analyse chromatographique des mélanges eau-ammoniac, en utilisant le méthanol comme étalon interne.

|                    |                                                                                                                                                                                                                         |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Chromatographe     | : PERKIN-ELMER F <sub>6</sub> /3T                                                                                                                                                                                       |
| Colonne            | : Tube pyrex en U.<br>Longueur 110 mm.<br>Diamètre intérieur moyen 4 mm.                                                                                                                                                |
| Support solide     | : Chromosorb T (tétrafluoroéthylène non cuit)<br>aire spécifique 7-8 m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> .<br>granulométrie $\left\{ \begin{array}{l} 48-60 \text{ mesh} \\ \text{normes AFNOR 25-26} \end{array} \right.$ |
| Phase stationnaire | : Carbowax 1500 ou 4000 (polyéthylèneglycol)<br>taux d'imprégnation 19-21 %.                                                                                                                                            |
| Température        | : Colonne : 80 °C<br>Chambre d'injection : 80 °C                                                                                                                                                                        |
| Gaz vecteur        | : Hélium<br>débit $\left\{ \begin{array}{l} \text{mesure } 25,8 \text{ cm}^3.\text{mn}^{-1} \\ \text{référence } 19,0 \text{ cm}^3.\text{mn}^{-1} \end{array} \right.$                                                  |
| Détecteur          | : Catharomètre à thermistances<br>tension aux bornes du pont : 8,5 volts                                                                                                                                                |
| Enregistreur       | : SEFRAM GRAPHIRAC type BS<br>vitesse de déroulement du papier : 12 mm.mn <sup>-1</sup>                                                                                                                                 |
| Durée d'analyse    | : 28 mn.                                                                                                                                                                                                                |
| Prise d'essai      | : 0,8 µl.                                                                                                                                                                                                               |





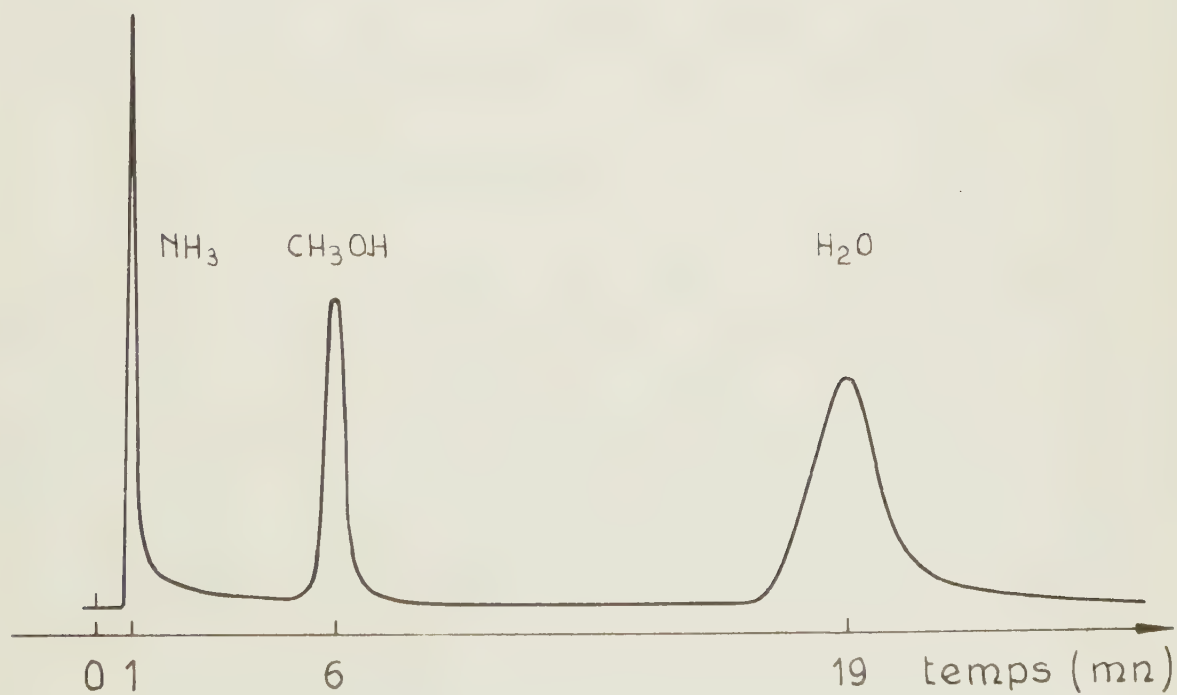
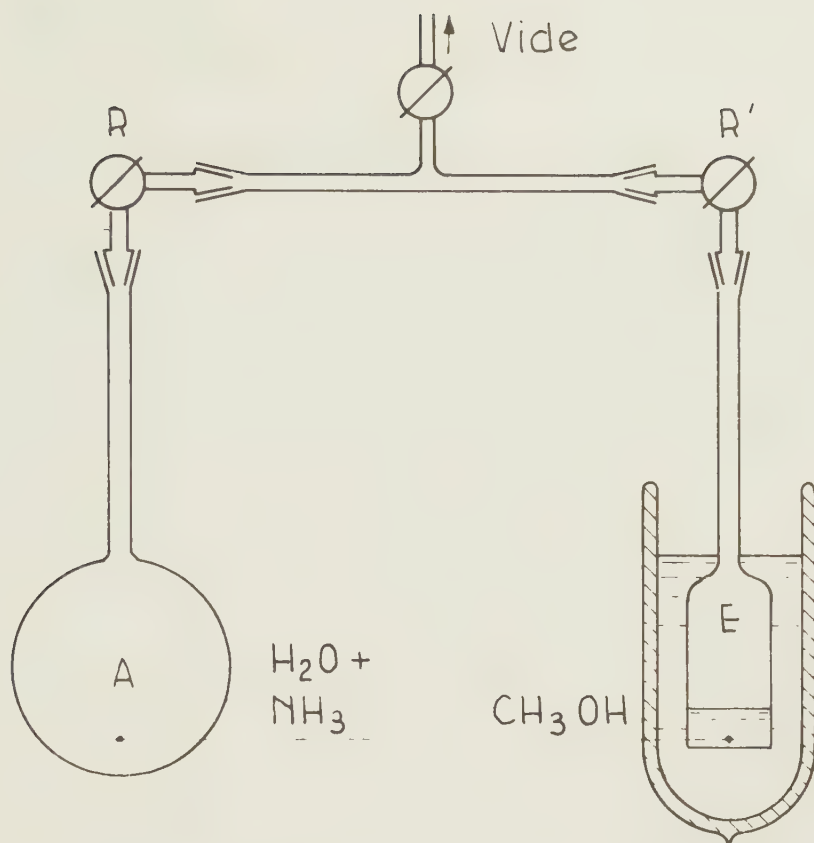


FIGURE 48 : Séparation des mélanges eau-ammoniac en utilisant le méthanol comme étalon interne.



## A - METHODE EXPERIMENTALE

### a) Préparation des colonnes

La fragilité, la facilité d'agglomération et la faible énergie superficielle du téflon rendent délicate la préparation et le garnissage des colonnes. 4 grammes de Carbowax 1500 ou 4000 sont mis en solution dans 100 cm<sup>3</sup> de dichloréthylène et versés dans un ballon contenant 20 grammes de chromosorb T de granulation homogène ( $0,246 \text{ mm} < \phi < 0,295 \text{ mm}$ ). L'imprégnation est effectuée à température ambiante dans un agitateur rotatif sous vide tournant à faible vitesse. La poudre obtenue est soigneusement séchée sous vide pendant 12 h. puis refroidie à 0 °C, pour limiter l'agglomération des grains.

Le remplissage de la colonne en pyrex doit être effectué avec précaution. La colonne est ensuite conditionnée à 100 °C pendant 15 à 20 h., sous balayage permanent d'azote R.

La durée d'utilisation, sans altération notable a été d'environ six mois ; ensuite, les extrémités de la colonne jaunissent lentement, l'efficacité diminue. Ces altérations pourraient être imputables à une dépolymérisation lente accompagnée d'une oxydation des groupements terminaux des polyglycols. La stabilité de la colonne augmente avec le degré de polymérisation du Carbowax.

### b) Conditions de séparation

Les mélanges à analyser sont dosés à l'aide d'un chromatographe PERKIN-ELMER F<sub>6</sub>/3T, équipé d'un détecteur à thermistances. Les tubes reliant la chambre d'injection à la colonne et la colonne au détecteur sont en acier inoxydable, les membranes d'injection et les joints, en Téflon ou en caoutchouc siliconé. Les débits et les températures optimas de la colonne et de la chambre d'injection ont été fixés au cours d'essais préliminaires. Un résumé des conditions opératoires est consigné dans le tableau XXVI.

### c) Mode opératoire

L'analyse du mélange est effectuée en phase liquide. Les prises d'essais, égales à 0,8 microlitre, sont prélevées à l'aide d'une seringue HAMILTON de 1 microlitre.



L'addition d'un étalon interne, tel le méthanol, élimine les erreurs commises sur la quantité injectée et augmente la solubilité de l'ammoniac.

Les mélanges eau-ammoniac à doser, initialement contenus dans le piège amovible A sont déplacés sous vide et recueillis dans l'erlen E, contenant un poids connu de méthanol RP, préalablement dégazé et maintenu à  $-196^{\circ}\text{C}$  (figure 48). Les prélèvements sont effectués à travers une pastille de caoutchouc rapidement substituée au robinet R'. Des essais blancs permettent de contrôler avant chaque analyse la teneur en eau de l'étalon interne.

## B - CHROMATOGRAMMES

Un exemple de chromatogramme est représenté sur la figure 48. Les trois composés ammoniac, méthanol, eau sont élués dans l'ordre des points d'ébullition croissants. Les temps de rétention absolus sont respectivement égaux à 1-6 et 19 minutes ; il existe en fait une légère incertitude sur la position du pic d'air qui se confond avec celui du gaz carbonique.

Les pics sont nettement séparés, mais fortement dissymétriques. La traînée présentée par les pics d'élution des composés polaires est généralement attribuée à une adsorption du soluté sur le support ou à une association des molécules (95). La dissymétrie rend nécessaire l'intégration graphique des surfaces, effectuée à l'aide d'un planimètre.

## C - ETALONNAGE

On procède à l'étalonnage à l'aide de solutions eau-ammoniac et eau-méthanol de titre voisin de celui des mélanges à analyser. Les solutions eau-méthanol sont préparées par dilution exacte d'un poids d'eau connu dans un volume jaugé de méthanol RP. Le titre des solutions de gaz ammoniac est contrôlé par dosage acidimétrique en retour.

Dans les conditions expérimentales utilisées, les poids des trois composés injectés sont proportionnels à l'aire des pics enregistrés. Les coefficients d'étalonnage sont déterminés sur les courbes obtenues tracées à grande échelle ; ils sont respectivement égaux à :

$$K_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,10$$

$$k_{\text{NH}_3}/k_{\text{H}_2\text{O}} = 0,89$$



La comparaison de plusieurs courbes entre elles montrent que la valeur de ces coefficients varie de moins de 2 % lorsque le taux d'imprégnation des colonnes reste compris entre 19 et 21 %.

#### D - PRECISION ET SENSIBILITE DU DOSAGE

Les risques d'adsorption sur le support et la dissymétrie des pics d'élution réduisent la sensibilité de la méthode, qui est mal adaptée au dosage de traces ; la limite de détection de la vapeur d'eau dans l'ammoniac est de l'ordre de 0,1 %, celle de l'ammoniac dans l'eau de l'ordre de 0,5 %.

Dans l'intervalle de composition étudié, la précision est d'environ 4 %. L'analyse des mélanges des corps polaires est difficile. La méthode chromatographique utilisée ici est certainement l'un des meilleurs procédés de dosage.





— : — : — : — : — : — : — : — : — : — : — : — : —

- (1) G. KHODADADI  
*C.R. Acad. Sci.* 1957, 244, 198.
- (2) M. FELDEN  
*J. Chim. phys.* 1960, 57, 5.
- (3) T. REMINGTON, R. GRAY  
*Trans. Faraday Soc.* 1958, 54, 1871.
- (4) J. BASTICK  
*C.R. Acad. Sci.* 1952, 234, 1279.
- (5) S.A. GREENBERG  
*J. phys. Chem.* 1956, 60, 325.
- (6) C.L. THOMAS  
*Ind. Engng Chem.* 1949, 41, 2564.
- (7) G.A. MILLS, A.G. OBLAD, T.H. MILLIKEN  
*Rev. Ind. Franc. Petroles*, 1951, 6, 343,  
*Rev. Ind. Franc. Petroles*, 1951, 6, 384.
- (8) M.W. TAMELE  
*Discuss. Faraday Soc. (Heterogenous Catalysis)* 1950, 8, 270.
- (9) Y. TRAMBOUZE, L. DE MOURGUES, M. PERRIN  
*C.R. Acad. Sci.* 1952, 234, 1770.
- (10) E. KOBERSTEIN  
*Z. Elektrochem*, 1960, 64, 910.



- (11) R.T. BARTH, E.V. BALLOU  
*Anal. Chem.* 1961, 33, 1080.
- (12) E.P. PARRY  
*J. of Catalysis* 1963, 2, 371.
- (13) N.W. CANT, L.H. LITTLE  
*Canad. J. Chem.* 1965, 43, 1252.
- (14) M. BAVEREZ, J. BASTICK  
*C.R. Acad. Sci.* 1964, 258, 3683.  
*J. chim. phys.* 1969, 66, 935.
- (15) M. BAVEREZ, B. HATIER, M. BASTICK, J. BASTICK  
*Bull. Soc. Chim.* 1964, 1298.
- (16) M.C. GASTUCHE, B. DELMON, L. VIELVOYE  
*Bull. Soc. Chim.* 1960, 60.
- (17) F. RICHTER  
*Z. anal. Chem.* 1943, 126, 426.  
*Z. anal. Chem.* 1943, 127, 113.
- (18) K.L. CHENG  
*Anal. Chem.* 1958, 30, 243.
- (19) J. JACOBY  
*Thèse de Doctorat de Spécialité, Nancy*, 1966.
- (20) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER  
*J. am. chem. Soc.* 1938, 60, 309.  
S. BRUNAUER  
*The adsorption of gases and vapours. Oxford University Press, London* 1953.
- (21) J.J. FRIPIAT, A. LEONARD, N. BARAKE  
*Bull. Soc. Chim.* 1963, 122.  
J.J. FRIPIAT, J. UYTTERHOEVEN, J. ANDRE  
*Bull. Soc. Chim.* 1965, 1804.



- (22) J. GODON, J. FRANCOIS ROSETTI, B. IMELIK  
*Bull. Soc. Chim.* 1962, 816.
- (23) F. PEQUIGNOT  
*Diplôme d'Etudes Supérieures, Nancy*, 1963.
- (24) R.A. VAN NORDSTRAND, W.E. KREGER, H.E. RIESS  
*J. phys. coll. Chem.* 1951, 55, 621.
- (25) J. BASTICK  
*Bull. Soc. Chim.* 1953, 437.
- (26) R. MONTARNAL  
*J. Chim. phys.* 1962, 59, 195.  
R. MONTARNAL, G. CLEMENT, P. TRAMBOUZE  
*Rev. Inst. Franc. Pétroles* 1962, 17, 558.
- (27) M. BAVEREZ, J. BASTICK  
*C.R. Acad. Sci.* 1965, 260, 3939.
- (28) J.J. FRIPIAT, M. SLEEK, J. UYTTERHOEVEN  
*Bull. Soc. Chim.* 1965, 1800.
- (29) R. MAC DONALD  
*J. phys. Chem.* 1958, 62, 1168.
- (30) N.G. YAROSLAVSKY  
*Zh. fiz. Khim.* 1950, 24, 68.
- (31) L.H. LITTLE, M.V. MATHIEU  
*Actes du 2ème Congrès International de Catalyse*,  
*Edition Technip, Paris* 1960, 1, 771.
- (32) L.R. SYDNEY, J.W. WARD  
*J. phys. Chem.* 1966, 70, 3941.



- (33) L.H. LITTLE  
*Infrared spectrum of adsorbed species,*  
*Academic Press, New-York, London 1966, 234.*
- (34) A.V. KISELEV, V. Ya DAVYDOV, L.T. ZHURALEV  
*Trans. Faraday Soc. 1964, 60, 2254.*
- (35) M. CASTAGNE  
*Thèse de Doctorat ès-Sciences physiques, Nancy, 1969.*
- (36) A.V. KISELEV, MUTTIK  
*Kolloid Zh 1957, 19, 562.*
- (37) J.A. HOCKEY, B.A. PETHICA  
*Trans. Faraday Soc. 1961, 58, 2247.*  
J.A. HOCKEY  
*Chem. and Ind. 1965, 57.*
- (38) H.P. BOEHM  
*Advances in Catalysis, Vol. 16,*  
*Academic Press, New-York, London 1966.*
- (39) J. MASSARDIER, C. NACCACHE, G. DALMAI, B. IMELIK  
*C.R. Acad. Sci. 1969, 268 C, 1642.*
- (40) F.H. HAMBLETON, J.A. HOCKEY, J. A.G. TAYLOR  
*Trans. Faraday Soc. 1968, 62, 795.*
- (41) W. MOULSON, J. ROBERT  
*Trans. Faraday Soc. 1961, 57, 1208.*
- (42) J.J. FRIPIAT, J. UYTTERHOEVEN  
*J. phys. Chem. 1962, 66, 800.*
- (43) M. BAVEREZ  
*Thèse de Doctorat ès-Sciences physiques, Nancy, 1966.*





- (44) J. BASTICK, M. BAVEREZ, M. CASTAGNE  
*Bull. Soc. Chim.* 1965, 1292.
- (45) G.J. YOUNG  
*J. Colloid Sci.* 1958, 13, 67.
- (46) J.C. YATES, N. SHEPPARD, C.L. ANGELL  
*J. Chem. phys.* 1955, 23, 1980.
- (47) A.N. SIDOROV  
*Zh fiz Khim* 1956, 30, 995.
- (48) M.R. BASILA  
*J. Chem. phys.* 1961, 35, 1151.
- (49) W. STÖBER  
*Kolloid Z.* 1956, 145, 17.
- (50) J. FRAISSARD  
*Thèses de Doctorat ès-Sciences physiques, Paris*, 1961.
- (51) C. NACCACHE, B. IMELIK  
*J. Chim. phys.* 1962, 59, 359.
- (52) N.W. CANT, L.H. LITTLE  
*Canad. J. Chem.* 1964, 42, 802.
- (53) P. PICHAT  
*Thèses de Doctorat ès-Sciences physiques, Lyon*, 1966.  
*J. Chim. phys.* 1969, 66, 845.
- (54) M. FOLMAN, J.C. YATES  
*Proc. Roy. Soc.* 1958, 246 A, 33.  
*Trans. Faraday Soc.* 1958, 54, 429.  
*J. phys. Chem.* 1958, 63, 183.



- (55) A.V. KISELEV, V.N. ABRAMOV, V.I. LYGIN  
*J. phys. Chem. (U.R.S.S.)*, 1964, 38, 1020.  
A.V. KISELEV, V.I. LYGIN  
*Surface Science, Proc. of the int Conf. on the physic  
and the chemistry of solid surfaces*, 1964, 2, 236.
- (56) A.V. KISELEV, V.I. LYGIN, T.I. TITOVA  
*Zh fiz Khim* 1964, 38, 2730.
- (57) J.J. FRIPIAT  
*Bull. Soc. Chim.* 1970, 3285.  
J.J. FRIPIAT, C. VAN DER MEERSCHÉ, R. TOUILLAUX, A. JELLI  
*J. phys. Chem.* 1970, 74, 382.
- (58) H. NOLLER, B. MAYERBÖCK, G. ZÜNDEL  
*Surface Science* 1972, 33, 82.
- (59) M. FOLMAN  
*Trans. Faraday Soc.* 1961, 57, 2000.
- (60) N.W. CANT, L.H. LITTLE  
*Canad. J. Chem.* 1968, 46, 1373.
- (61) A.N. WEBB  
*Ind. Eng. Chem.* 1957, 49, 261.
- (62) Y. AMENOMIYA, J.B. CHENIER, R.J. CVETANOVIC  
*J. phys. Chem.* 1964, 68, 52.
- (63) P. CONTOUR, J. PAGNIET, G. PANNETIER  
*Bull. Soc. Chim.* 1970, 75.
- (64) T.W. BOYLE, W.J. GAW, R.A. ROSS,  
*J. Chem. Soc.* 1965, 240.
- (65) J.B. PERI, A.L. HENSLEY  
*J. phys. Chem.* 1966, 70, 2926.



- (66) C.G. ARMISTEAD, A.J. TYLER, F.H. HAMBLETON, S.A. MITCHELL, J.A. HOCKEY  
*J. phys. Chem.* 1969, 73, 3947.
- (67) B.G. LINSSEN, J.M. H. FORTUIN, G. OKKERSEE, J.J. STEGGERDA  
*Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts*,  
*Academic Press, London New-York* 1970,  
*Chapitre V*, p. 258 (*Porous Silica* - G. OKKERSEE).
- (68) J. BANDIERA  
*Thèses Docteur Ingénieur, Lyon*, 1965.  
J. BANDIERA, C. NACCACHE  
*Bull. Soc. Chim.* 1969, 2637.
- (69) J.B. PERI  
*J. phys. Chem.* 1966, 70, 2937.
- (70) P. FINK, H. DUNKEN, B. CAMARA  
*Z. Chemie* 1968, 55.
- (71) L. ABRAMS, J.W. SUTHERLAND  
*J. phys. Chem.* 1969, 73, 3160.
- (72) T.H. ELMER, I.D. CHAPMAN, M.E. NORDBERG  
*J. phys. Chem.* 1963, 67, 2219.
- (73) B. HATIER  
*Thèse de Doctorat de Spécialité, Nancy*, 1962.
- (74) H.P. BOEHM, M. SCHNEIDER  
*Z. anorg. allg. Chemie* 1959, 301, 326.
- (75) J.J. FRIPIAT, J.J. UYTTERHOEVEN, H. NAVEAU  
*Bull. Soc. Chim.* 1962, 27.



- (76) G. DUPUPET  
*Thèse de Doctorat ès-Sciences Physiques, Nancy, 1970.*  
G. DUPUPET, M. BASTICK  
*Cahier de la thermique série B - cahier 1, (II Partie), 1971, 44.*
- (77) F.S. STONE, J. WHALLEY  
*J. of Catalysis 1969, 8, 173.*
- (78) A.V. KISELEV, B.V. KUZNETSOV, Y.S. NIKITIN  
*Kin et Katal 1970, 11, 500.*  
S.G. ASH, A.V. KISELEV, B.V. KUZNETSOV  
*Trans. Faraday Soc. 1971, 67, 3118.*
- (79) J. BASTICK  
*Thèses de Doctorat ès-Sciences physiques, Nancy, 1958.*
- (80) G. DIOS CANCELA, F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL  
*J. Chim. phys. 1970, 67, 611.*
- (81) A.E. HIRSCHLER  
*J. of Catalysis 1966, 6, 1.*
- (82) R.A. ROSS, A.H. TAYLOR  
*J. of Catalysis 1967, 9, 104.*
- (83) G. KERR, G. SHIPMANN  
*J. phys. Chem. 1968, 72, 3071.*
- (84) *Handbook of Chemistry and physics, (40ème édition),  
Chemical Rubber Publishing Co Cleveland.*
- (85) M.L. HAIR, W. HERTL  
*J. phys. Chem. 1969, 73, 4269.*





- (86) W.G. SCHAFFER, C.Z. MORGAN, J.N. WILSON  
*J. phys. Chem.* 1957, 61, 714.  
W.G. SCHAFFER, C.R. ADAMS, J.N. WILSON  
*J. phys. Chem.* 1965, 69, 1530.
- (87) R. ROBINSON, R.A. ROSS  
*Can J. Chem.* 1970, 48, 2210.
- (88) J.W. JAMES, M.E. HARWARD  
*Clays and clays minerals, Symposium publications division.*  
*Pergamon Press Monographie* 13, 1970.
- (89) C. CLARK-MONKS, B. ELLIS  
*Can J. Chem.* 1972, 50, 907.
- (90) W.G. COOK, R.A. ROSS  
*Can J. Chem.* 1972, 50, 1666.  
*Can J. Chem.* 1972, 50, 2451.
- (91) A.J. TENCH, D. GILES  
*J. Chem. Soc. (Faraday Trans. I)* 1972, 68, 193.  
*J. Chem. Soc. (Faraday Trans. I)* 1972, 68, 197.
- (92) G.A. BLOMFIELD, L.H. LITTLE  
*Can. J. Chem.* 1973, 51, 1771.
- (93) E. CALVET, H. PRAT  
*Microcalorimétrie. Applications physiques et biologiques.*  
*Masson éditeur, Paris*, 1956.
- (94) F.M. CAMIA, J.G. GARRIGUES, R. ROUX  
*J. Chimie Phys.* 1965, 62, 1126.
- (95) J. TRANCHANT  
*Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse,*  
*publié sous la direction de J. TRANCHANT, avec la collaboration de*  
*J. BUZON, G. GUIOCHON, J. LEBBE, A. PREVOT, Masson éditeur,*  
*Paris*, 1968 (2ème Edition).



- (96) O.L. HOLLIS  
*Anal. Chem.* 1966, 38, 38.
- (97) C. LANDAULT, G. GUIOCHON  
*J. Chromatog.* 1961, 9, 133.  
*Publication du G.A.M.S.* 1962, 195.
- (98) Y.L. SZE, M.L. BORKE, D.M. OTTENSTEIN  
*Anal. Chem.* 1963, 35, 240.
- (99) I. LINDGREN  
*Acta Chem. Scand.* 1965, 19, 247.
- (100) R.M. JONES  
*Anal. Chem.* 1966, 38, 338.
- (101) A. SAINT-YRIEX, C. LESIMPLE  
*Bull. Soc. Chim.* 1967, 4363.



[illegible]

|                                                                                   | Pages |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|
| INTRODUCTION .....                                                                | 1     |
| P R E M I E R E   P A R T I E                                                     |       |
| ECHANTILLONS                                                                      |       |
| <hr/>                                                                             |       |
| CHAPITRE I : CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS .....                              | 5     |
| <hr/>                                                                             |       |
| <u>A - ANALYSE CHIMIQUE</u> .....                                                 | 5     |
| a) Silices poreuses D et M' .....                                                 | 5     |
| b) Echantillons témoins SE et SA .....                                            | 7     |
| <u>B - TEXTURE POREUSE</u> .....                                                  | 7     |
| a) Surface spécifique et volume poreux .....                                      | 9     |
| b) Rayon moyen .....                                                              | 11    |
| c) Porosité différentielle .....                                                  | 11    |
| CHAPITRE II : EAU DE CONSTITUTION .....                                           | 15    |
| <hr/>                                                                             |       |
| <u>A - NATURE ET PROPRIETES DES DIVERS GROUPEMENTS</u> .....                      | 15    |
| a) à la surface .....                                                             | 15    |
| eau moléculaire 15, hydroxyles superficiels 15,                                   |       |
| "doubles ponts" 16, ponts siloxanes 17.                                           |       |
| b) dans la masse .....                                                            | 17    |
| <u>B - DOSAGE DE L'EAU DE CONSTITUTION ET DES DIVERS GROUPEMENTS SUPERFICIELS</u> |       |
| <u>ET INTERNES</u> .....                                                          | 18    |
| a) Dosage de l'eau de constitution .....                                          | 18    |
| b) Dosage des groupements superficiels .....                                      | 24    |
| Hydroxyles 24, "doubles ponts" 24.                                                |       |
| c) Détermination des quantités d'eau interne .....                                | 27    |



DEUXIEME PARTIE

ADSORPTION DE L'AMMONIAC

---

|                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| CHAPITRE III : ETUDE PRELIMINAIRE .....                                                                                                   | 29 |
| <u>A - RESUME BIBLIOGRAPHIQUE .....</u>                                                                                                   | 29 |
| a) Adsorption réversible .....                                                                                                            | 29 |
| b) Adsorption irréversible .....                                                                                                          | 32 |
| <u>B - ETUDE EXPERIMENTALE .....</u>                                                                                                      | 33 |
| a) Méthode .....                                                                                                                          | 33 |
| b) Résultats .....                                                                                                                        | 35 |
| CHAPITRE IV : ETUDE VOLUMETRIQUE DE L'ADSORPTION REVERSIBLE ET                                                                            |    |
| <u>IRREVERSIBLE .....</u>                                                                                                                 | 40 |
| <u>A - ADSORPTION IRREVERSIBLE .....</u>                                                                                                  | 40 |
| a) Influence de la nature et du traitement du gel .....<br>teneur en alumine 40, température de déshydratation 43.                        | 40 |
| b) Influence des conditions opératoires .....                                                                                             | 45 |
| c) Etude de la désorption .....                                                                                                           | 46 |
| <u>B - RAPPORT ENTRE LES QUANTITES D'AMMONIAC IRREVERSIBLEMENT FIXE ET LE</u><br><u>NOMBRE DE "DOUBLES PONTS OXYGENE" .....</u>           | 48 |
| <u>C - ETUDE DE L'ADSORPTION SUR UN ECHANTILLON DESHYDROXYLE .....</u>                                                                    | 53 |
| a) Position du problème .....                                                                                                             | 53 |
| b) Mode opératoire .....                                                                                                                  | 54 |
| c) Résultats .....                                                                                                                        | 56 |
| <u>D - ADSORPTION REVERSIBLE : RAPPORT ENTRE LE NOMBRE DE MOLECULES D'AMMONIAC</u><br><u>ET LE NOMBRE D'HYDROXYLES SUPERFICIELS .....</u> | 56 |





|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| CHAPITRE V : ETUDE MICROCALORIMETRIQUE .....                          | 60 |
| <u>A - TECHNIQUE EXPERIMENTALE .....</u>                              | 60 |
| <u>B - LIMITES DE L'ADSORPTION REVERSIBLE ET IRREVERSIBLE .....</u>   | 62 |
| a) Etude à 150 °C .....                                               | 62 |
| b) Etude à 30 °C .....                                                | 65 |
| <u>C - INFLUENCE DE LA TENEUR DES ECHANTILLONS EN ALUMINIUM .....</u> | 66 |
| <u>D - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE DESHYDRATATION .....</u>        | 68 |
| a) Zones de faible taux de recouvrement .....                         | 68 |
| b) Zones de taux de recouvrement élevé .....                          | 71 |

### T R O I S I E M E   P A R T I E

#### DEGAGEMENT D'EAU

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| CHAPITRE VI : ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE .....                              | 79 |
| <u>A - POSITION DU PROBLEME .....</u>                                      | 79 |
| <u>B - ETUDE EXPERIMENTALE .....</u>                                       | 80 |
| a) Méthode .....                                                           | 80 |
| Introduction 80, Dispositif thermogravimétrique 80,<br>Mode opératoire 82. |    |
| b) Résultats .....                                                         | 83 |
| CHAPITRE VII : ETUDE DES EFFETS THERMIQUES LIES AU DEGAGEMENT D'EAU .....  | 89 |
| <u>A - MESURE DE LA TEMPERATURE AU COURS DE L'ADSORPTION .....</u>         | 89 |



|                                                                                | <u>pages</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <u>B - ETUDE CALORIMETRIQUE</u> .....                                          | 91           |
| a) Conduite d'un essai .....                                                   | 91           |
| b) Courbes microcalorimétriques .....                                          | 92           |
| c) Calcul des quantités de chaleur dégagée .....                               | 95           |
| <br><u>CHAPITRE VIII : ETUDE VOLUMETRIQUE DU DEGAGEMENT D'EAU</u> .....        | <br>98       |
| <br><u>A - MESURES DES QUANTITES D'AMMONIAC ADSORBE ET D'EAU DEGAGEE</u> ..... | <br>98       |
| a) Méthode expérimentale .....                                                 | 98           |
| appareil 98, mode opératoire 98.                                               |              |
| b) Résultats .....                                                             | 100          |
| Isothermes d'adsorption de l'ammoniac .....                                    | 100          |
| Comparaison des quantités d'ammoniac adsorbé et d'eau                          |              |
| désorbée .....                                                                 | 102          |
| déshydratation de la silice M' .....                                           | 102          |
| déshydratation de la silice D .....                                            | 105          |
| <br><u>B - EVOLUTION DE LA TEXTURE POREUSE DES ECHANTILLONS</u> .....          | <br>108      |
| <br><u>C - RAPPORT ENTRE LES VARIATIONS D'AIRE SPECIFIQUE ET LES QUANTITES</u> |              |
| <u>D'EAU DEGAGEE</u> .....                                                     | 110          |
| <br><u>CONCLUSIONS</u> .....                                                   | <br>114      |

## A N N E X E S

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| TECHNIQUE MICROCALORIMETRIQUE - MESURE DES EFFETS THERMIQUES ACCOMPAGNANT<br>L'ADSORPTION ..... | 118 |
| TECHNIQUE CHROMATOGRAPHIQUE - ANALYSE DES MELANGES EAU-AMMONIAC ....                            | 123 |
| BIBLIOGRAPHIE .....                                                                             | 129 |



NOM DE L'ETUDIANT : Françoise PEQUIGNOT

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

Vu, Approuvé

et Permis d'Imprimer

NANCY, le 19 juin 1974

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I





Achevé d'imprimer le 24 Juin 1974 à l'A.D.U. — 3, rue Sellier — 54 000 — NANCY

Dépôt Légal n° 1 279 — Université de NANCY I Editeur — 2ème trimestre 1974









